



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA

ÉRIKA APARECIDA CARVALHO

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DA FLUORESCÊNCIA UV-VIS PARA MEDIÇÃO
ONLINE DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO EM EMULSÕES
DE ÓLEO/ÁGUA

Itajubá, Março de 2013.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA

ÉRIKA APARECIDA CARVALHO

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DA FLUORESCÊNCIA UV-VIS PARA MEDIÇÃO
ONLINE DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO EM EMULSÕES
DE ÓLEO/ÁGUA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia da Energia.

Área de Concentração: Energia, meio ambiente e sociedade.

Orientador: Prof. Dr. Edson da Costa Bortoni

Co-orientador: Prof. Ms. Marcos Aurélio de Souza

Itajubá, Março de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da Vida fonte de inspiração e força em todos os momentos.

Aos meus pais e minha irmã pelo apoio irrestrito, por acreditarem e estarem comigo em todas as circunstâncias.

Ao Professor Edson da Costa Bortoni, orientador deste trabalho, por ter acreditado e me ajudado a chegar até aqui.

Ao Professor Marcos Aurélio de Souza, co-orientador deste trabalho, que deu total suporte na realização deste trabalho. Por disponibilizar o Nusec e toda a sua equipe para a realização dos testes, pela sua competência, ensinamentos, generosidade e paciência.

Ao Professor Luiz Fernando Barca pelo suporte desde o planejamento, realização dos testes até a análise dos dados. Por compartilhar comigo os seus conhecimentos com paciência e generosidade.

Ao Professor Anderson Paulo de Paiva pelo suporte durante as análises dos resultados com o software Minitab.

A Helga Gonzaga Martins pela amizade e dedicação desde o início do mestrado.

A toda equipe de colaboradores do NUSEC pelo apoio irrestrito na montagem do banco de teste e na realização do experimento. Além da amizade dedicada a mim.

À ANP – Agência Nacional do Petróleo, pelo programa ANP/PRH-16, pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não teria sido realizado.

À PETROBRAS pelo total suporte na realização do experimento através do NUSEC.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 OBJETIVO GERAL	3
1.2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO	3
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	4
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 EMULSÕES.....	5
2.1.2 - FORMAÇÃO DA EMULSÃO	8
2.1.3 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTA.....	9
2.1.4 - MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA EMULSÃO	16
2.2 ESPECTROSCOPIA.....	17
2.2.1 - RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	19
2.2.2 - ABSORÇÃO E EMISSÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA PELA MOLÉCULA.....	24
2.2.3 – FLUORÓFOROS	28
2.2.4 – FLUORESCÊNCIA	30
2.3 TECNOLOGIAS DO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA	35
2.3.1 – INSTRUMENTO ÓPTICO.....	37
3.0 PROPOSTA DE DESENVOLVIMENTO DE EXPERIMENTO DE MEDIÇÃO POR FLUORESCÊNCIA	43
3.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO	43
3.2 BANCO DE TESTE.....	55
4.0 ANÁLISE DE RESULTADOS.....	69
4.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	69
5.0 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
APÊNDICE A	89
REFERÊNCIAS.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Histórico e Previsão de Produção e Injeção de água na Bacia de Campos. (SILVA et al, 2007).	2
Figura 2.1: Fotomicrografia de uma emulsão de água em óleo. (KOKAL, 2006).....	6
Figura 2.2: Emulsão W/O. (KOKAL, 2006).....	6
Figura 2.3: Emulsão O/W. (KOKAL, 2006).....	7
Figura 2.4: Emulsão W/O/W. (KOKAL, 2006).....	7
Figura 2.5: Ilustração do conceito de esfera equivalente(Adaptado MALVERN INSTRUMENTS)...	10
Figura 2.6: Formatos de partículas (www.ctb.com.pt – Visitado em 30/11/2012).	10
Figura 2.7: Identificação da mediana, moda e média da distribuição de tamanho de partícula. (Adaptado MALVERN INSTRUMENTS).....	11
Figura 2.8: D[4,3] e D[3,2] de uma distribuição de tamanho de partículas. (Adaptado MALVERN INSTRUMENTS).	13
Figura 2.9: Gráficos dos percentis de volume em termos de parcelas acumuladas e frequência. (Adaptado MALVERN INSTRUMENTS).....	13
Figura 2.10: Dv10, Dv50 e Dv90 de uma distribuição de tamanho de partículas onde uma proporção significativa de finos estão presentes. (MALVERN INSTRUMENTS).	14
Figura 2.11: a) Processo de absorção e emissão de energia; b) Níveis de energia ; c) Gráfico da energia emitida em função do comprimento de onda. (Adaptado SKOOG et al., 2008).....	18
Figura 2.12: Radiação eletromagnética plano-polarizada.	19
Figura 2.13: Espectro da radiação eletromagnética na região visível	21
Figura 2.14: Regiões do espectro eletromagnético (VILALOBOS, 2010).	22
Figura 2.15: Diagrama de Jablonski mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível (SKOOG; WEST; HOLLER, 1996).	26
Figura 2.16: Exemplos de moléculas orgânicas com π ligações. (LAKOWICZ, 2006).	27
Figura 2.17: Estruturas típicas de substâncias fluorescentes (LAKOWICZ, 2006).....	29
Figura 2.18: Excitação e emissão de fluorescência. O Espectro de emissão aparece ser uma imagem de espelho da absorção(Adaptado SKEIDSVOLL, 2003).....	31
Figura 2.19: Processo de emissão e absorção de energia no decorrer do tempo.....	33

Figura 2.20: Princípio da fluorescência, o comprimento de onda da luz fluorescente, λ_2 , é maior que o comprimento de onda da luz incidente, λ_1 . A luz transmitida contém ambos comprimentos de onda. (FROST E HUBER, 1995).....	36
Figura 2.21: Monocromador de Czerny-Turner. (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).	39
Figura 2.22: : Monocromador prismático de Bunsen.(SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).....	40
Figura 2.23: Tipos de detectores de acordo com cada região do espectro. (Adaptado de SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).....	41
Figura 3.1: Fluxograma banco de teste.	55
Figura 3.2: Bomba de cavidade progressiva para entrada de água.....	56
Figura 3.3: Corte da válvula agulha.	56
Figura 3.4: Conjunto de válvula agulha e manômetro.	57
Figura 3.5: Ultraturrax.....	58
Figura 3.6: Difração do laser na gota.	59
Figura 3.7: Analisador de tamanho de partícula – Insittec Malvern	59
Figura 3.8: Fotômetro OilGuard. (SIGRIST, 2012).....	60
Figura 3.9: Espectrofotômetro DR2800. (Hatch).....	61
Figura 3.10: Banco de geração de emulsão e teste de fluorescência.....	62
Figura 3.11: Fluxograma de teste.....	64
Figura 3.12: Amostras da emulsão de O/W.	66
Figura 3.13: Amostra com triclorometano durante a fase de extração do óleo.	67
Figura 3.14: Balão de decantação.	67
Figura 3.15: Óleo extraído de emulsões com diferentes concentrações. (A diferença de coloração se deve a variação de concentração de cada balão).	68
Figura 4.1: Tela de acompanhamento da medição da distribuição de gota.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de Espectroscopia.....	23
Tabela 2: Resultado da Distribuição de Tamanho de gota para o tamanho aproximado de 20 μm	70
Tabela 3: Resultado da Distribuição de Tamanho de gota para o tamanho aproximado de 10 μm	70
Tabela 4: Resultado da Distribuição de Tamanho de gota para o tamanho aproximado de 5 μm	70
Tabela 5: Resultado da FLU e concentração de óleo em mg/kg para tamanho de gota aproximado de 20 μm	71
Tabela 6: Resultado da FLU e concentração de óleo em mg/kg para tamanho de gota aproximado de 10 μm	72
Tabela 7: Resultado da FLU e concentração de óleo em mg/kg para tamanho de gota aproximado de 5 μm	73
Tabela 8: ANOVA da relação entre a fluorescência e a concentração de óleo dado pelo TOG.	75
Tabela 9: ANOVA da relação entre a fluorescência e a distribuição do tamanho de gota (DTG).....	75
Tabela 10: ANOVA da relação entre a concentração de óleo (mg/kg) e o grupo de DTG.....	76
Tabela 11: Modelo linear geral da DTG e da Concentração.....	84
Tabela 12: Análise de variância da fluorescência usando soma dos quadrados (SS) ajustados.....	84
Tabela 13: Coeficiente de correlação e valor P determinados pela correlação da DTG e Fluorescência	85
Tabela 14: Dados do experimento para tamanho de gota de 20 μm	89
Tabela 15: Dados do experimento para tamanho de gota de 10 μm	90
Tabela 16: Dados do experimento para tamanho de gota de 5 μm	91
Tabela 17: Divisão em classes do grupo óleo.	92

RESUMO

A produção de petróleo é comumente associada à produção de água. As condições operacionais (bombas, poços, válvulas, etc.) em conjunto com os parâmetros físico-químicos (DTG, composição química das fases, viscosidade, etc.) formam as emulsões de petróleo que geralmente são de difíceis tratamentos. As emulsões de petróleo e água podem ser encontradas nos mais variados estágios da indústria do petróleo, como durante a perfuração, produção, transporte, processamento do petróleo e nas refinarias. A quantificação de óleo e de água é fundamental para a implementação de um sistema de controle com maior eficácia quanto aos equipamentos de separação, garantindo assim uma maior eficiência destes, além de promover a separação e o correto destino de cada componente. Neste trabalho foi utilizado o equipamento de medição online (*OilGuard - SIGRIST*) que baseia-se na técnica de absorção de radiação ultravioleta (UV) para determinar a quantidade total de carbono em soluções diluídas de óleo em água (O/W). Portanto, a emulsão O/W é exposta a uma fonte de luz ultravioleta. Dessa forma os hidrocarbonetos presentes absorvem energia da fonte de luz e irradiam luz visível proporcionalmente à concentração de óleo. Para o experimento, realizado no NUSEC (Núcleo de Separadores Compactos), foi montado um banco de geração de emulsão O/W composto por equipamentos responsáveis pela medição da distribuição do tamanho de gota e da fluorescência e bomba misturadora. Utilizando ferramentas de estatística para o tratamento dos dados do experimento, pode-se constatar que além da variável Concentração de óleo, a variável Distribuição de Tamanho de gota também interfere diretamente na determinação da fluorescência pelo fotômetro. O equipamento se mostrou bastante sensível as pequenas variações de concentração e, principalmente, as variações da Distribuição do Tamanho de gota.

Palavras-chave: Emulsões; Fluorescência; Distribuição de Tamanho de gota; Concentração;

ABSTRACT

Oil production is commonly associated with water production. The operating conditions (pumps, shafts, valves, etc.) along with the physic-chemical parameters (DTG, chemical composition of the phases, viscosity, etc.) form oil emulsions which are generally difficult to treat. The oil and water emulsions can be found in various stages of the oil industry, such as drilling, production, transport and processing and in the refinery. The quantification of oil and water is essential for the implementation of a control system with greater effectiveness in relation to separation equipment, thus ensuring a higher efficiency and promoting the separation and proper destination of each component. In this study was used an online measurement equipment (*OilGuard – SIGRIST*) which uses an ultraviolet absorption technique to determine the total amount of carbon in dilute oil solutions in water (O / W). Therefore, the O/W emulsion is exposed to an ultraviolet light source. The hydrocarbons present absorb energy from the light source and radiate visible light in proportion to the concentration of oil. For the experiment, performed at NUSEC (Núcleo de Separadores Compactos), was mounted an emulsion generation O/W with equipment to do the measurement of the droplet size distribution and the fluorescence and mixer pump. Using statistical tools for the handling of the experimental data, it can be seen that besides the variable oil concentration, the variable droplet size distribution also directly affects the determination of the fluorescence photometer. The equipment proved quite sensitive to small variations in concentration and, especially the variations of droplet size distribution.

Keywords: Emulsions; Fluorescence; Drop Size Distribution, Concentration;

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Grande parte da energia consumida no mundo advém dos derivados do petróleo, que continua sendo a principal fonte de geração de energia devido a sua superioridade energética quando comparado com outras fontes de energia.

Diversas definições sobre o que é petróleo foram elaboradas por uma variedade de autores, entretanto de forma geral todas convergem para o mesmo entendimento, ou seja, o petróleo é uma mistura complexa de centenas de hidrocarbonetos.

A maioria do petróleo produzido mundialmente está associada com água ou solução aquosa de sais como o cloreto de sódio, gás e impurezas sólidas na forma de emulsões.

Dentre os contaminantes, a água é considerada o mais indesejável pela dificuldade em ser removida devido a quantidade e a maneira como está emulsionada na fase líquida. (SILVA *et al*,2007)

O teor de água presente no óleo produzido no início da vida produtiva de um reservatório tende a ser zero e vai aumentando conforme a continuidade da produção, podendo chegar a mais de 90% no final da vida produtiva do poço.

Baseado em um sistema produtor típico da Bacia de Campos (RJ), a figura 1.1 apresenta um quadro com o histórico e a previsão de produção e injeção de água nos poços produtores.

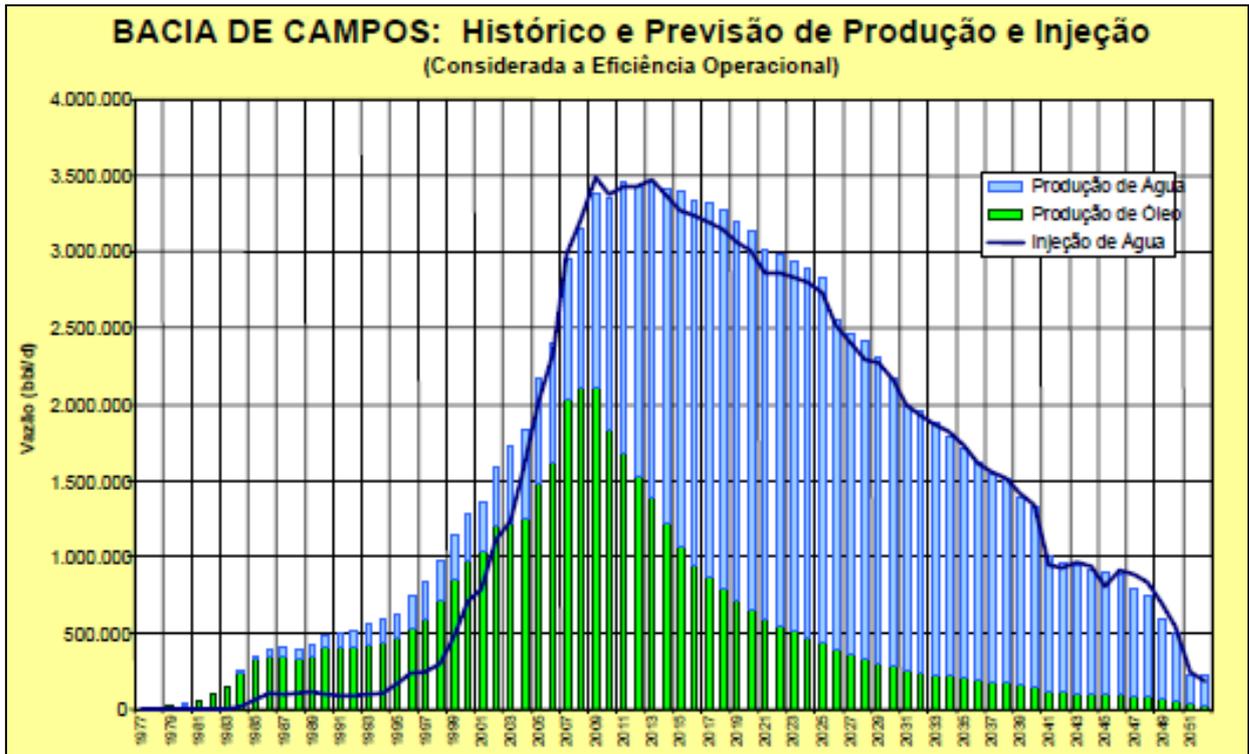


Figura 1.1: Histórico e Previsão de Produção e Injeção de água na Bacia de Campos. (SILVA et al, 2007).

O desafio para as plantas produtoras é o descarte dos resíduos do petróleo bruto, principalmente a água. Esta, depois de separada do óleo, pode ser descartada no ambiente ou pode ser utilizada para a reinjeção no poço. Em ambos os casos, é necessário seguir normas de controle ambiental determinadas em cada país.

No Brasil, o órgão responsável pelo controle ambiental é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que através da resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007, que complementa a resolução CONAMA nº 357/05 (art. 43, § 4º), estabelece que para o descarte da água produzida no mar o limite máximo de concentração média mensal de óleo e graxas é de até 29 mg/l, com um valor máximo diário de 42 mg/l.

Além das plantas de produção, grande quantidade de efluentes oleosos é gerada nas refinarias de petróleo. Com uma quantidade crescente dos campos produtores, o volume de óleo a ser processado, armazenado e transportado aumenta proporcionalmente, assim como o volume de água produzida.

O desafio da indústria petrolífera é manter o controle de óleo na água de produção de forma confiável, eficiente e de preferência com o mínimo de interferência na

linha de produção para que atenda os requisitos necessários de acordo com a legislação ambiental estabelecida.

Diversos instrumentos de medição óleo/água foram e continuam sendo desenvolvidos. Eles apresentam as mais variadas técnicas com a finalidade de quantificar o teor de óleo presente na água de produção. Entretanto, nenhum destes alcançou níveis expressivos de confiança nos resultados, o que permite um estudo contínuo do emprego destes equipamentos de acordo com as técnicas apresentadas e as plantas de produção.

1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização da espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) para a medição da concentração do teor de hidrocarboneto em água de produção utilizando um fotômetro comercial como instrumento de medição.

1.2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO

Para alcançar o objetivo geral, algumas etapas serão desenvolvidas como:

a) Avaliação da técnica de medição por espectroscopia de fluorescência UV-VIS realizando um levantamento dos princípios físicos envolvidos, bem como as suas características e os fatores que podem interferir na medição com a finalidade de entender o comportamento do mensurando e a sua relação com a concentração.

b) Identificação das características do equipamento de medição online – Fotômetro - que está disponível no Núcleo de Separadores Compactos (NUSEC-UNIFEI). O fotômetro é um equipamento que utiliza o princípio da fluorescência para a medição do teor de hidrocarboneto na água.

c) Realização de testes da vazão, concentração e distribuição do tamanho de gota com a finalidade de conhecer melhor o funcionamento do equipamento e a possibilidade de validar o método comparando os resultados obtidos da fluorescência com os resultados de concentração obtidos a partir de um método já validado com o da extração química.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em cinco capítulos. O capítulo 1 apresenta a introdução e o objetivo do trabalho, no capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre emulsões, sua formação, distribuição do tamanho de gota, os métodos para medição da composição da emulsão, as técnicas de medição de emulsões, os conceitos de radiação eletromagnética, absorção e emissão da radiação eletromagnética pela molécula, a fluorescência, as etapas da fluorescência, suas propriedades e os instrumentos utilizados para a medição. O capítulo 3 é dedicado a proposta de desenvolvimento do experimento de medição por fluorescência e o planejamento do experimento, as incertezas e os erros envolvidos na medição, o banco de teste montado, os equipamentos utilizados e as etapas do procedimento experimental. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos com o experimento e a análise utilizando o tratamento estatístico para a validação do experimento e como cada fator interfere na medição. O capítulo 5 apresenta as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 EMULSÕES

Emulsão é definida como sendo uma mistura composta por dois líquidos imiscíveis onde um dos líquidos encontra-se disperso em forma de gotículas no outro. SALAGER (1999b) acrescenta que além de duas fases líquidas imiscíveis, um dos quais está disperso no outro, a estrutura é estabilizada por um surfactante¹ chamado agente emulsionante.

Os líquidos que compõe o sistema heterogêneo são denominados por fases, sendo:

Fase dispersa: a fase que está presente na forma de gotículas;

Fase contínua: fase em que as gotículas estão suspensas. Esta também pode ser denominada de fase externa, média dispersão, média suspensão ou matriz da emulsão.

Para MANNING & THOMPSON (1995), as emulsões podem ser classificadas de acordo com o tamanho das gotas dispersas:

- *Macroemulsões:* apresentam gotas no intervalo de 0,2 a 50 μm e as
- *Microemulsões:* apresentam gotas que variam de 0,01 a 0,2 μm .

Com a ajuda de um microscópio óptico é possível visualizar as gotículas com diâmetro superior a 0,5 μm , conforme a figura 2.1.

¹ Surfactantes são substâncias que apresentam a propriedade de se adsorverem na superfície ou interfaces do sistema, alterando de maneira significativa as energias superficial ou interfacial livres.

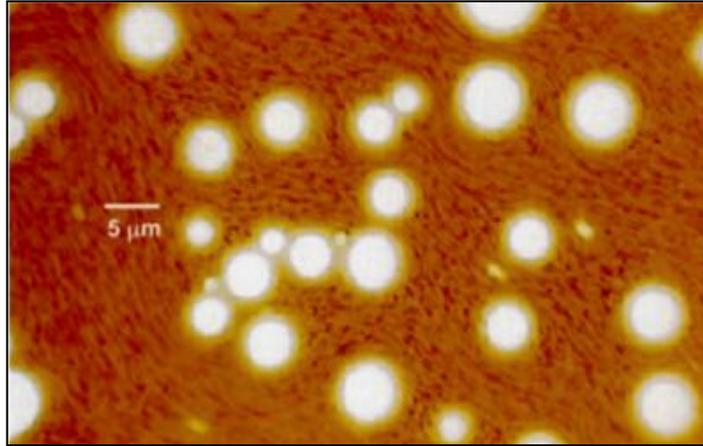


Figura 2.1: Fotomicrografia de uma emulsão de água em óleo. (KOKAL, 2006).

A emulsão é diferente de uma simples dispersão de um líquido em outro pelo fato de que em uma emulsão a presença de agentes emulsificantes reduz a probabilidade de coalescência das gotas que estão em contato umas com as outras, ao contrário do que acontece com a dispersão, onde a falta de agentes emulsificantes facilita a coalescência das gotas.

O agente emulsificante é o responsável pela estabilidade da emulsão, que pode variar de acordo com a quantidade e o tipo de agentes tensoativos.

A classificação das emulsões feita por PAL (1994) divide as emulsões em três grupos:

1 - *Emulsões de água em óleo*, designada por emulsões W/O. Nesse caso a fase contínua é o óleo e a água está presente em forma de gotículas. Figura 2.2.

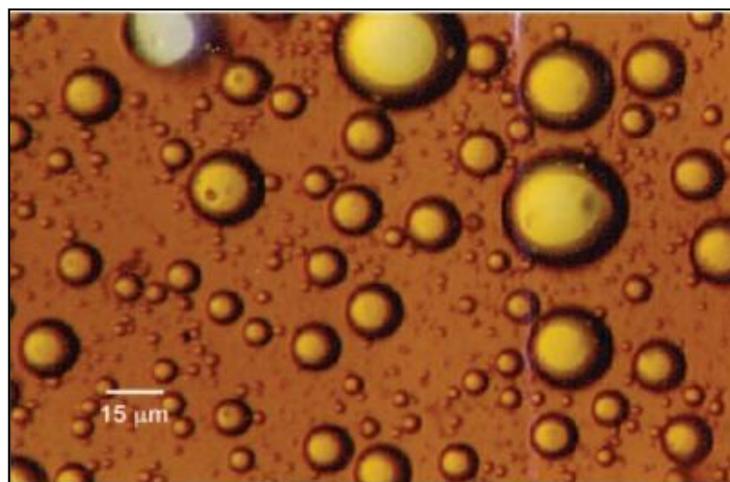


Figura 2.2: Emulsão W/O. (KOKAL, 2006).

2- *Emulsões de óleo em água*, designado por emulsões O/W. Nesse caso a fase contínua é a água e o óleo está presente em forma de gotículas. Figura 2.3.

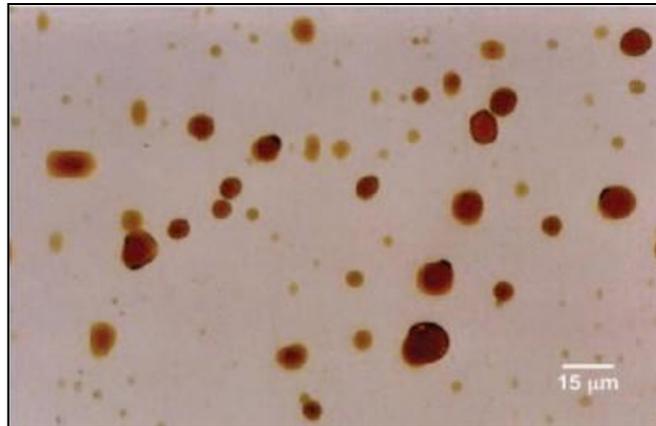


Figura 2.3: Emulsão O/W. (KOKAL, 2006).

3 – *Emulsões múltiplas*, formadas por gotículas múltiplas que estão alojadas dentro de gotas maiores aumentando consideravelmente o problema de separação. Figura 2.4.

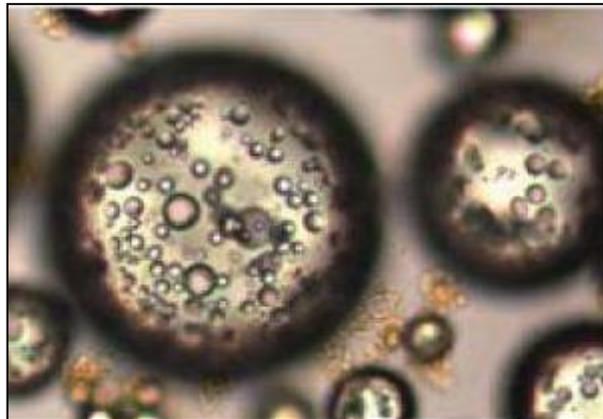


Figura 2.4: Emulsão W/O/W. (KOKAL, 2006).

2.1.2 - FORMAÇÃO DA EMULSÃO

Segundo MANNING & THOMPSON (1995) três requisitos são necessários para a formação de emulsões:

1. A presença de dois líquidos imiscíveis;
2. Agitação suficiente para dispersar um líquido em pequenas gotas;
3. A adição de um emulsificante para estabilizar as gotas dispersadas.

As emulsões são causadas basicamente pela turbulência ou agitação da mistura de óleo e água, as forças de cisalhamento, a ação de bombas de transferência ou a queda de pressão durante o escoamento que dispersam o líquido em inúmeras gotículas. Quanto maior a quantidade de agitação menor são as gotas dispersas, as emulsões são mais estáveis e consequentemente são mais difíceis de separar.

Para KOKAL & ARAMCO (2006), as emulsões de petróleo possuem características e propriedades que incluem aparência, cor, quantidade de BS&W (basic sediments and water), tamanho de gota e viscosidade. A cor e a aparência é uma maneira bastante fácil de caracterizar uma emulsão, sendo possível a observação através de um recipiente transparente. Dependendo do teor de óleo ou água as cores da emulsão podem variar de castanho escuro avermelhado, cinza ou castanho escuro. Devido ao espalhamento de luz na interface óleo/água a emulsão pode parecer turva ou opaca. Emulsões com gotículas de diâmetro pequeno (grande área de superfície) apresentam cor clara, já as emulsões com gotículas de diâmetro grande (área de superfície total menor que a interfacial) tem geralmente uma aparência escura e menos brilhante. A observação visual tende ficar cada vez mais apurada com a experiência (KOKAL & ARAMCO, 2006).

O tamanho de gota de uma emulsão pode ser representado por uma função de distribuição. A distribuição do tamanho das gotículas depende de vários fatores como cisalhamento, a natureza e a quantidade dos agentes emulsificantes, presença de sólidos e a propriedade do óleo e da água. A estabilidade da emulsão também é determinada pela distribuição de tamanho de gota, que é uma importante propriedade a ser levada em consideração no momento da escolha do tratamento de separação adequado (KOKAL & ARAMCO, 2006).

2.1.3 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTA

A distribuição do tamanho de gotas (DTG) é uma das características mais importantes de uma emulsão, pois ela influencia na sua estabilidade e na sua reologia, entre outras características.

SALAGER *et al.* (2001), define que a estrutura da emulsão é caracterizada pela distribuição estatística do seu tamanho de gota. Utiliza-se a distribuição estatística, pois a formação de uma emulsão se dá a partir de um processo de agitação geralmente feito por turbulência, portanto, os efeitos são aleatórios dificultando a definição de um valor exato para o tamanho de gota.

Segundo SALAGER (1999b) a única forma de descrever a geometria de uma emulsão é através da sua distribuição do tamanho de gota. Então, a partir de experiências foi comprovado que em uma emulsão produzida por um processo de agitação único, a distribuição do tamanho de gota se aproxima de uma log-normal.

O tamanho final das gotas é determinado pela intensidade e o tempo de agitação, quanto maior for o tempo de agitação menor é a gota e assim segue até chegar a um diâmetro de gota assintótico (SALAGER, 1993). E quanto menor o diâmetro da gota maior a viscosidade.

Assim, quanto menor o diâmetro da gota de óleo presente na emulsão, menor será sua velocidade de ascensão, para massa específica do óleo menor que a da água, conferindo maior estabilidade à emulsão, tornando-se mais difícil o tratamento.

O tamanho da partícula é uma característica geométrica que é geralmente atribuída a materiais com dimensões expressas em escala de nanômetros. A definição do tamanho da partícula está ligada diretamente ao método de medição utilizado. Cada técnica fornece uma propriedade diferente da partícula como: comprimento máximo, comprimento mínimo, volume e área de superfície, portanto, as respostas serão diferentes para cada técnica.

Com a finalidade de simplificar o processo de medição, é conveniente definir o tamanho de partícula utilizando o conceito de esfera equivalente, dessa forma o tamanho da

partícula é definido pelo diâmetro de uma esfera equivalente com as mesmas propriedades que as partículas reais, como volume ou área. Figura 2.5.

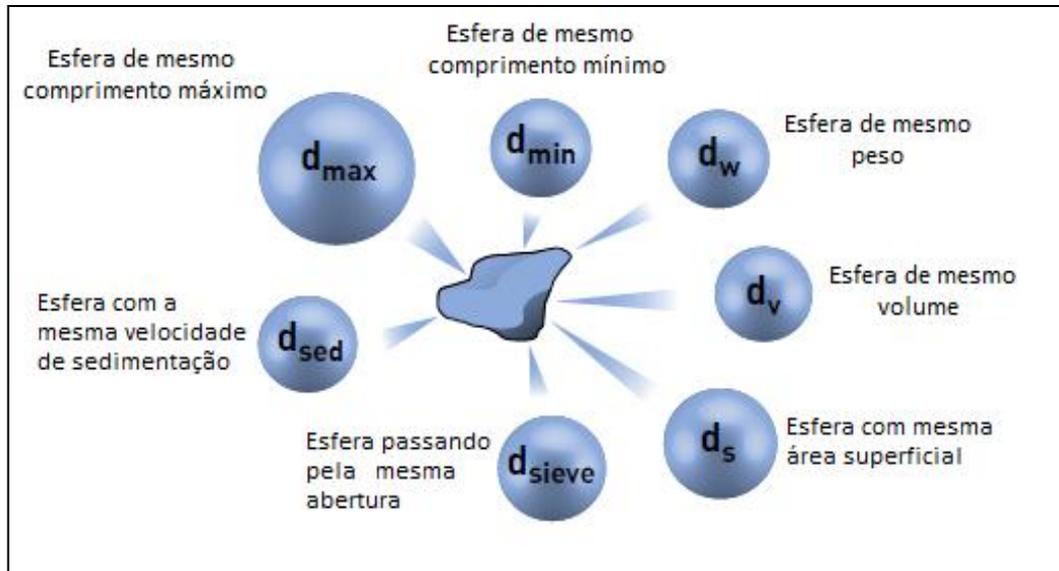


Figura 2.5: Ilustração do conceito de esfera equivalente (Adaptado MALVERN INSTRUMENTS)

É possível fazer a comparação entre as técnicas se for adotado um padrão esférico de tamanho para as partículas. Para saber o quão esférica é uma partícula utiliza-se o termo “esfericidade” que é a relação entre a superfície de uma esfera que apresenta o mesmo volume de uma partícula e a superfície real dessa partícula. O “arredondamento” é o quociente entre o diâmetro médio e o comprimento médio da partícula. A figura 2.6 mostra de forma gráfica que conforme aumenta o grau de esfericidade e de arredondamento mais esférica partícula se torna.

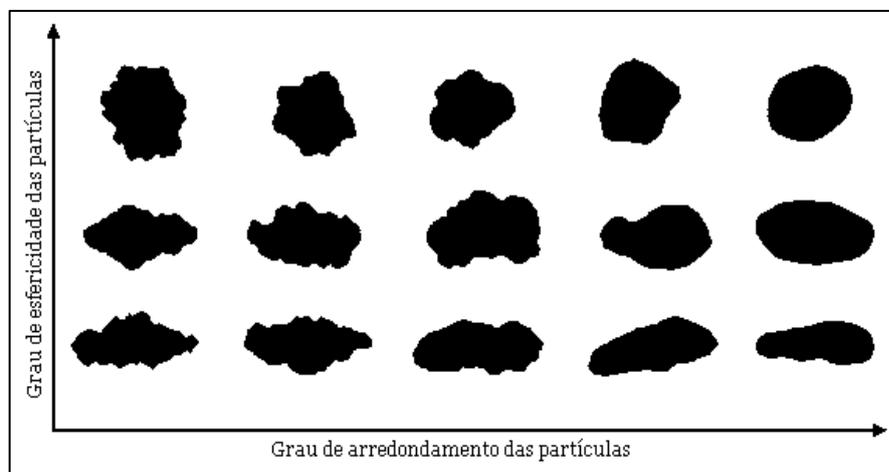


Figura 2.6: Formatos de partículas (www.ctb.com.pt – Visitado em 30/11/2012).

Em muitas situações, devido a sua forma irregular, não é fácil definir a dimensão das partículas. Assim é realizada uma distribuição estatística do tamanho da partícula utilizando o diâmetro médio estatístico como a medida mais importante da tendência central para o tamanho da partícula, pois, os demais parâmetros como área da superfície específica, o peso e o volume médio específico da partícula podem ser obtidos a partir deste.

Para simplificar a interpretação dos dados de distribuição de tamanhos de partículas uma série de parâmetros estatísticos pode ser calculada e comunicada. A escolha do parâmetro estatístico mais adequado para qualquer amostra dada dependerá da forma como os dados serão utilizados. Assim, para relatar o tamanho de partícula mais comum da amostra pode-se escolher utilizar um dos seguintes parâmetros:

- Média: tamanho médio de uma população.
- Mediana: tamanho em que 50% da população está abaixo/acima de um valor identificado.
- Moda: tamanho com maior frequência.

Se a forma da distribuição do tamanho de partícula é assimétrica, como é o caso em muitas amostras, estes três valores não serão equivalentes.

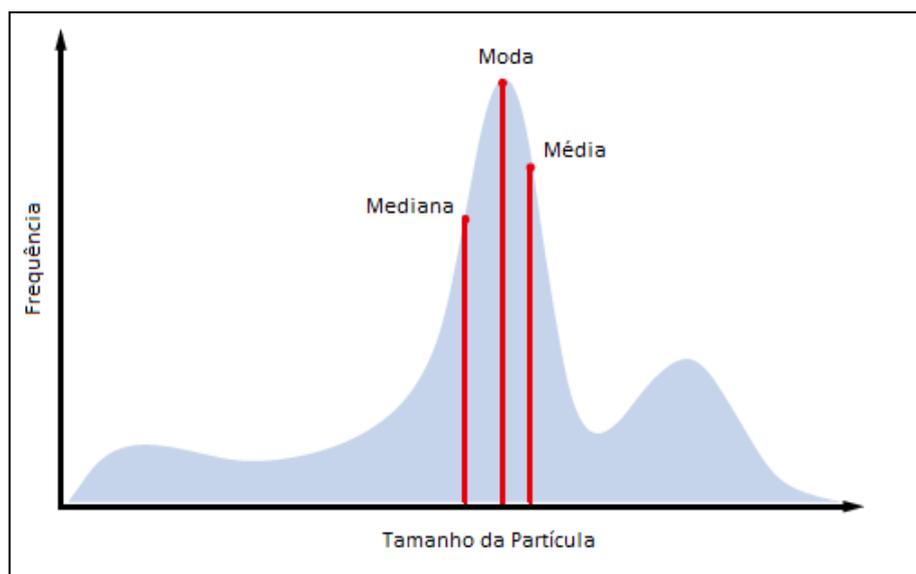


Figura 2.7: Identificação da mediana, moda e média da distribuição de tamanho de partícula. (Adaptado MALVERN INSTRUMENTS).

Dependendo de como os dados da distribuição serão recolhidos e analisados, existem diferentes dimensões características que podem ser definidas.

D[1,0] – Média numérica

Muitas vezes referida como a média aritmética, é uma medida importante nas aplicações de contagem de partículas. Apenas pode ser calculado se é conhecido o número total de partículas na amostra, portanto, é limitada às aplicações de contagem de partículas.

O uso de média simples para calcular o diâmetro da partícula torna-se complicado quando se tem um grande número de partículas, dada pela razão soma dos diâmetros pela quantidade de partículas.

Devido à dificuldade em calcular a quantidade de partículas, utiliza-se o conceito de momento de inércia em que o número de partículas será substituído por outro termo relacionado ao diâmetro, assim a área superficial da esfera tem uma dependência d^3 e o volume ou a massa tem uma dependência d^2 .

- D[3, 2] – Área superficial média

A área superficial média, também conhecida como diâmetro médio de Sauter, é uma medida importante quando se quer conhecer a área superficial específica. É mais sensível à presença de partículas finas na distribuição.

- D[4, 3] – Volume médio

Volume médio ou diâmetro médio de Brouckere é uma medida relevante, pois, reflete o tamanho das partículas que constituem a maior parte do volume da amostra. É mais sensível à presença de partículas grandes na distribuição de tamanhos.

Logo, se o objetivo é controlar o tamanho de partículas grosseiras, que constituem a maior parte da amostra, a D [4,3], é mais adequada. Se, por outro lado, é mais importante controlar a proporção de finos presentes, então é mais apropriado utilizar a D [3,2]. A figura 2.8 mostra no gráfico de distribuição de tamanho de partículas a localização do D[3,2] e do D[4,3].

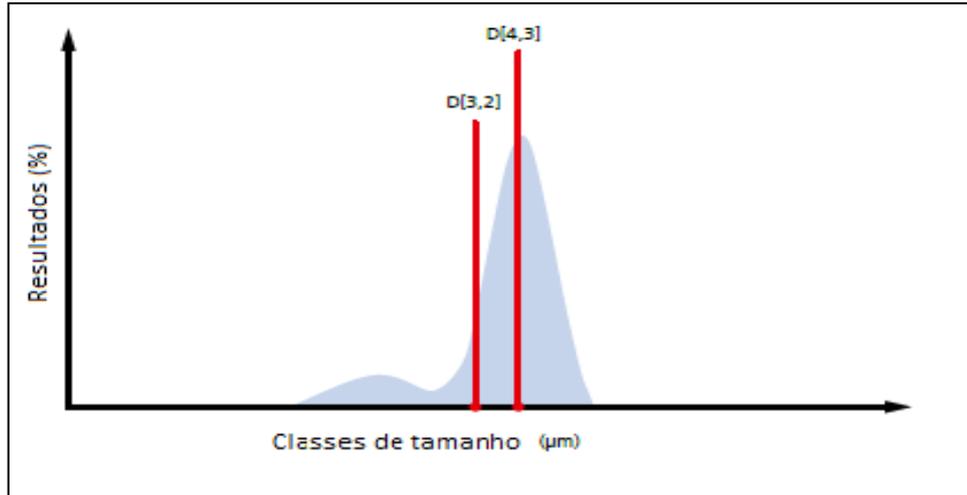


Figura 2.8: D[4,3] e D[3,2] de uma distribuição de tamanho de partículas. (Adaptado MALVERN INSTRUMENTS).

O percentil é uma medida característica para distribuição de tamanho de partícula, obtida através da medição por difração de laser. É utilizado para relatar os parâmetros com base no tamanho máximo das partículas para uma dada porcentagem de volume da amostra.

Os percentis comumente utilizados são Dv10, Dv50 e Dv90 que por vezes podem ser descritos com uma fração decimal: Dv0,1, Dv0,5 e Dv0,9.

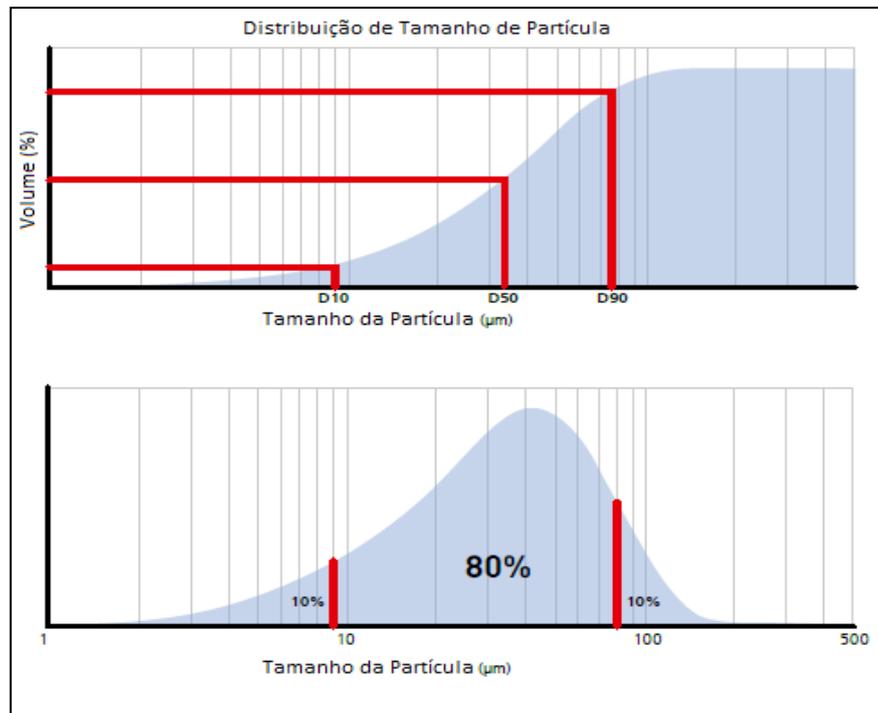


Figura 2.9: Gráficos dos percentis de volume em termos de parcelas acumuladas e frequência. (Adaptado MALVERN INSTRUMENTS).

- Dv_{10} ou $Dv_{0,1}$: indica que 10% do volume da amostra possui partículas menores do que esse valor e pode conter uma parte importante das gotas finas deriváveis.

- Dv_{50} ou $Dv_{0,5}$: indica que 50 % das partículas possuem diâmetro menor que este valor e portanto 50 % possuem diâmetro maior - também conhecida como o tamanho de partícula médio em volume.

- Dv_{90} ou $Dv_{0,9}$: indica que 90% do volume da amostra possui partículas menores (ou 10% maior) do que este valor.

Ao monitorar estes três parâmetros é possível ver se há mudanças significativas no tamanho principal da partícula, bem como alterações nos extremos da distribuição, que podem ocorrer devido à presença de finos, ou partículas de grandes dimensões/ aglomerados.

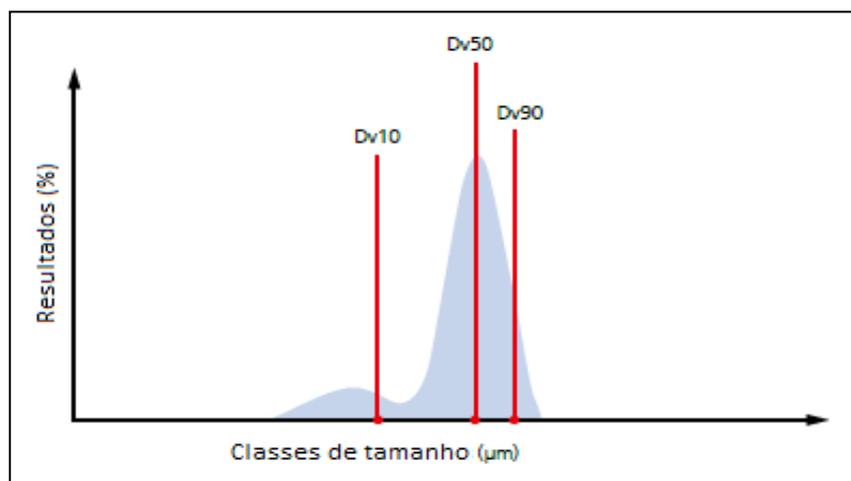


Figura 2.10: Dv_{10} , Dv_{50} e Dv_{90} de uma distribuição de tamanho de partículas onde uma proporção significativa de finos estão presentes. (MALVERN INSTRUMENTS).

2.1.3.1 Propriedades das Partículas

As moléculas estão sujeitas a uma força de coesão conhecida por força intermolecular de Van der Waals, que surge da atração eletrostática entre os elétrons e os núcleos atômicos. As forças intermoleculares podem surgir de três fontes. Segundo

SALAGER (1994) são: a força de Keeson, produzida pela interação de um dipolo permanente com outro dipolo permanente, força de Debye que resulta da interação de um dipolo permanente com um dipolo induzido e a força de dispersão de London que não possui direção específica de ação e são chamadas de interações apolares, embora resultem de interações ou flutuações de dipolos.

- **Interações dipolo-dipolo:** embora algumas moléculas sejam eletricamente neutras pode surgir um dipolo elétrico permanente. A distorção na distribuição de carga elétrica faz com que “um lado da molécula” seja mais negativo do que os outros, dessa forma, as moléculas se alinham e interagem umas com as outras por atração eletrostática entre os dipolos opostos.

- **Interação dipolo-dipolo induzido:** as moléculas vizinhas podem sofrer distorções de distribuição de carga elétrica através de uma polarização induzida devido à presença de moléculas com dipolos permanentes.

- **Forças de London:** estão presentes em todas as moléculas apolares e as vezes, entre moléculas polares. No momento em que o centro de carga negativa dos elétrons e o centro de carga positiva do núcleo atômico não coincidem, as moléculas apolares podem ser transformadas em dipolos tempo dependentes, mesmo depois de um intervalo de tempo em que a polarização seja zero. Esses dipolos não podem se orientar para um alinhamento de suas moléculas, mas podem induzir a polarização das moléculas adjacentes, resultando em forças atrativas.

SALAGER (1999a) adverte sobre a importância de observar que as forças atrativas dependem do volume das gotas vizinhas, enquanto que as forças repulsivas dependem do surfactante adsorvido. Portanto a superfície exposta das gotas é a área superficial desta.

A diminuição do tamanho de gotas favorece as forças repulsivas, que são dependentes da área, e não favorece as forças atrativas, que dependem do volume. Por essa razão que as emulsões estão sujeitas ao tamanho de gota. O tamanho menor da gota favorece as forças repulsivas, assegurando a sua estabilidade, enquanto o tamanho maior da gota

favorece a coalescência resultando em maior massa, tornando a emulsão menos estável (SALAGER, 1999a).

2.1.4 - MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA EMULSÃO

2.1.4.1 - TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE EMULSÕES

Para PAL (1994) a medição do teor de óleo e água de uma emulsão pode ser realizado por duas diferentes abordagens. Pode-se medir o teor de óleo e água diretamente na linha de produção utilizando medidores *online* não ocorrendo a destruição da amostra, ou pode ser realizada a medição de forma indireta, a partir da retirada de uma amostra representativa da emulsão e subsequente análise em laboratório. A desvantagem da técnica destrutiva de medição é o tempo gasto para a análise e a destruição da amostra, não permitindo a realização de outra análise da amostra caso seja necessário.

As técnicas destrutivas empregam métodos mais simples de amostragem como a determinação do conteúdo volumétrico por gravidade ou separação centrífuga. Já as técnicas não destrutivas são mais sofisticadas, pois dependem da interação das partículas com a matéria. Entre elas: ultra-som, óptica, elétrica, microondas, raio-x ou radiação gama, espectroscopia, etc. Cada uma dessas técnicas emprega os mais diferentes conceitos físicos.

Para a quantificação do teor de óleo em água será utilizado neste trabalho a técnica de espectroscopia de ultravioleta aplicada a um equipamento fabricado comercialmente e disponível no Núcleo de Separadores Compactos da UNIFEI.

2.2 ESPECTROSCOPIA

A espectroscopia é a ciência que estuda as interações da radiação com a matéria (sólido, líquido e gás). Os métodos espectrométricos são baseados na medida da quantidade de radiação que pode ser produzida ou absorvida pelas moléculas (SKOOG et al., 2008).

SKOOG *et al.*, 2008 relacionam os diversos tipos de espectroscopia existentes como:

- ***Espectroscopia de absorção:*** é medida a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda, possibilitando a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre a amostra;
- ***Espectroscopia de fotoluminescência:*** é quantificada a emissão de fótons após a absorção;
- ***Espectroscopia de fluorescência e fosforescência:*** são as mais importantes formas de fotoluminescência para propósitos analíticos.

Tanto a espectroscopia de emissão como a de quimiluminescência podem fornecer informações sobre a identidade do analito e a sua concentração através da medida da potência radiante (SKOOG *et al.*, 2008).

Ao submeter uma amostra à estimulação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, alguns processos são possíveis de acontecer. A radiação pode ser espalhada, refletida e uma parte pode ser absorvida e promover a mudança de estado de algumas espécies.

Cada espécie molecular é capaz de absorver numa frequência característica a radiação eletromagnética. A fluorescência é resultado da absorção da radiação eletromagnética e da dissipação de energia por emissão de radiação. A emissão ocorre em todos os ângulos e os comprimentos de onda emitidos correspondem à diferença de energia entre os níveis dos estados conforme apresentado na figura 2.11.

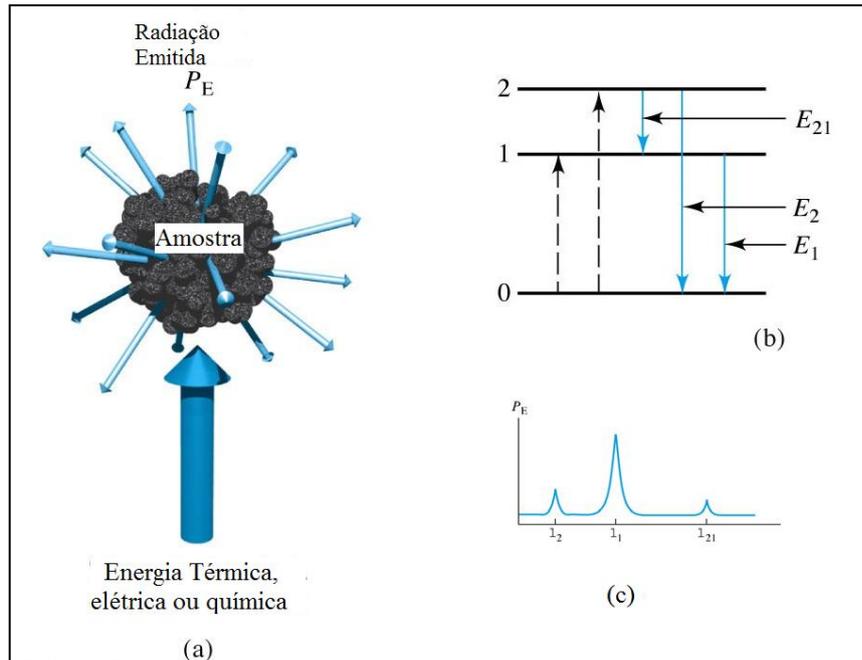


Figura 2.11: a) Processo de absorção e emissão de energia; b) Níveis de energia ; c) Gráfico da energia emitida em função do comprimento de onda. (Adaptado SKOOG et al., 2008).

Técnicas espectroscópicas têm sido amplamente utilizadas na indústria do petróleo para a caracterização de óleos brutos, análise de concentração entre outros. Devido a presença de hidrocarbonetos aromáticos cíclicos, a maioria dos óleos de petróleo tem características fluorescente, portanto, a técnica de fluorescência pode ser utilizada para cumprir esta função de análise.

Nos últimos tempos essa técnica ganhou bastante relevância devido ao seu potencial para dar respostas rápidas e informações importantes sobre as características da amostra analisada, sendo importante para o controle de processos e proteção ambiental.

Sabendo que a espectroscopia estuda as interações da radiação com a matéria, é importante saber como se dá a radiação eletromagnética.

2.2.1 - RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A radiação eletromagnética é uma forma de energia que se propaga no espaço a altas velocidades. É chamada eletromagnética por se tratar do transporte de energia por meio de flutuações dos campos elétrico e magnético. A figura 2.12 apresenta a onda plano-polarizada, nela o campo elétrico está no plano xy e o campo magnético está no plano xz.

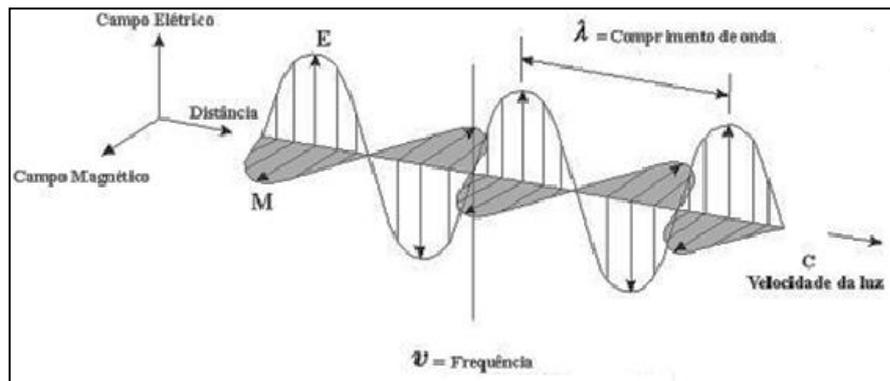


Figura 2.12: Radiação eletromagnética plano-polarizada.

A luz, ou radiação eletromagnética, pode ser observada sob diferentes formas, ou seja, em diferentes faixas espectrais como o visível, infravermelho, ultravioleta, ondas rádio, etc. A luz visível é somente uma pequena parte de um vasto espectro, as várias partes deste espectro são distinguidas por diferentes valores da variável comprimento de onda.

As propriedades da radiação eletromagnética podem ser convenientemente descritas de acordo com o modelo ondulatório, que consiste em campos magnéticos e elétricos oscilantes, perpendicularmente orientados.

As ondas luminosas incorporam características próprias com alguns parâmetros importantes como o comprimento de onda “ λ ”, a frequência “ ν ”, a velocidade de propagação “ V ” e a amplitude “ A ”. A relação entre a frequência e o comprimento de onda é dada por:

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (4)$$

Onde c é a velocidade da luz no vácuo = $2,998 \times 10^8$ m/s

Quando a luz se propaga em meios diferentes do vácuo a sua velocidade é dada pelo quociente c/n , sendo n o índice de refração do meio. Ao mover-se entre dois meios com índice de refração diferentes, a frequência de radiação permanece constante, mas o comprimento de onda muda (HARRIS, 2008).

A radiação eletromagnética ao ser emitida ou absorvida ocorre a transferência permanente de energia entre o objeto emissor e o meio absorvente. Para compreender a interação da radiação com a matéria na forma de átomos ou moléculas, ocorrendo fenômenos como a absorção ou emissão da energia radiante, é necessário fazer uso de outro modelo associado a luz. Esse modelo supõe a radiação eletromagnética como um fluxo de energia. Essa energia radiante está quantizada em pacotes concentrados denominados de fótons (HOLLER *et al.*, 2009, EISBERG E RESNICK, 1979).

A teoria quântica incorpora dois postulados importantes, sendo o primeiro a respeito da existência de uma quantidade definida de energia de certos estados discretos de átomos, íon e moléculas. O outro é sobre a absorção e emissão de energia dos átomos e moléculas. Ocorrendo a transição de um estado de energia para o outro, a radiação está relacionada com a diferença de energia entre os dois estados, como será mostrada na equação 5.(SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002)

Cada fóton transporta uma quantidade específica de energia “E” que é dada por:

$$E = h \cdot \nu \quad (5)$$

Onde:

h = constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

ν = frequência de radiação

Combinando as equações 4 e 5 obtém a relação entre energia e frequência:

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (6)$$

A equação 6 acima permite verificar que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, assim, quanto maior o comprimento de onda menor é a energia. Para um conjunto de fótons a energia é dada por:

$$E = N . h . \nu \quad (7)$$

Onde "N" é o número de fótons.

O espectro eletromagnético na chamada faixa do visível cobre comprimentos de onda desde o violeta: 400 nm até 750 nm 3900 Å (1 Å = 10⁻⁸ cm = 0,1 nm) até o vermelho: 7200 Å. Este espectro corresponde à radiação da luz solar, que pode ser decomposta em diferentes frequências conforme apresentada na figura 2.13.

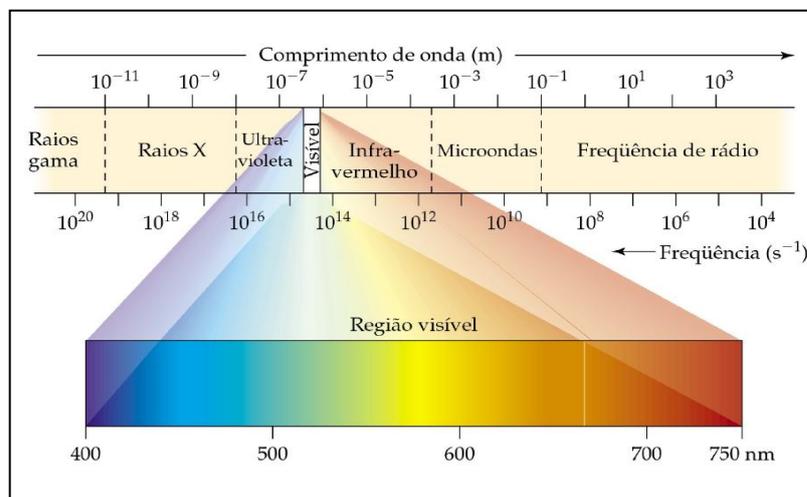


Figura 2.13: Espectro da radiação eletromagnética na região visível

O espectro está dividido em regiões ou bandas cujas denominações estão relacionadas com a forma com que as radiações podem ser produzidas ou detectadas.

A figura 2.14 apresenta o espectro eletromagnético de forma mais completa, com as bandas de energia, comprimento de onda, frequência e os processos moleculares envolvidos. No caso da luz visível e da radiação ultravioleta elas provocam a transferência de elétrons para orbitais de maior energia.

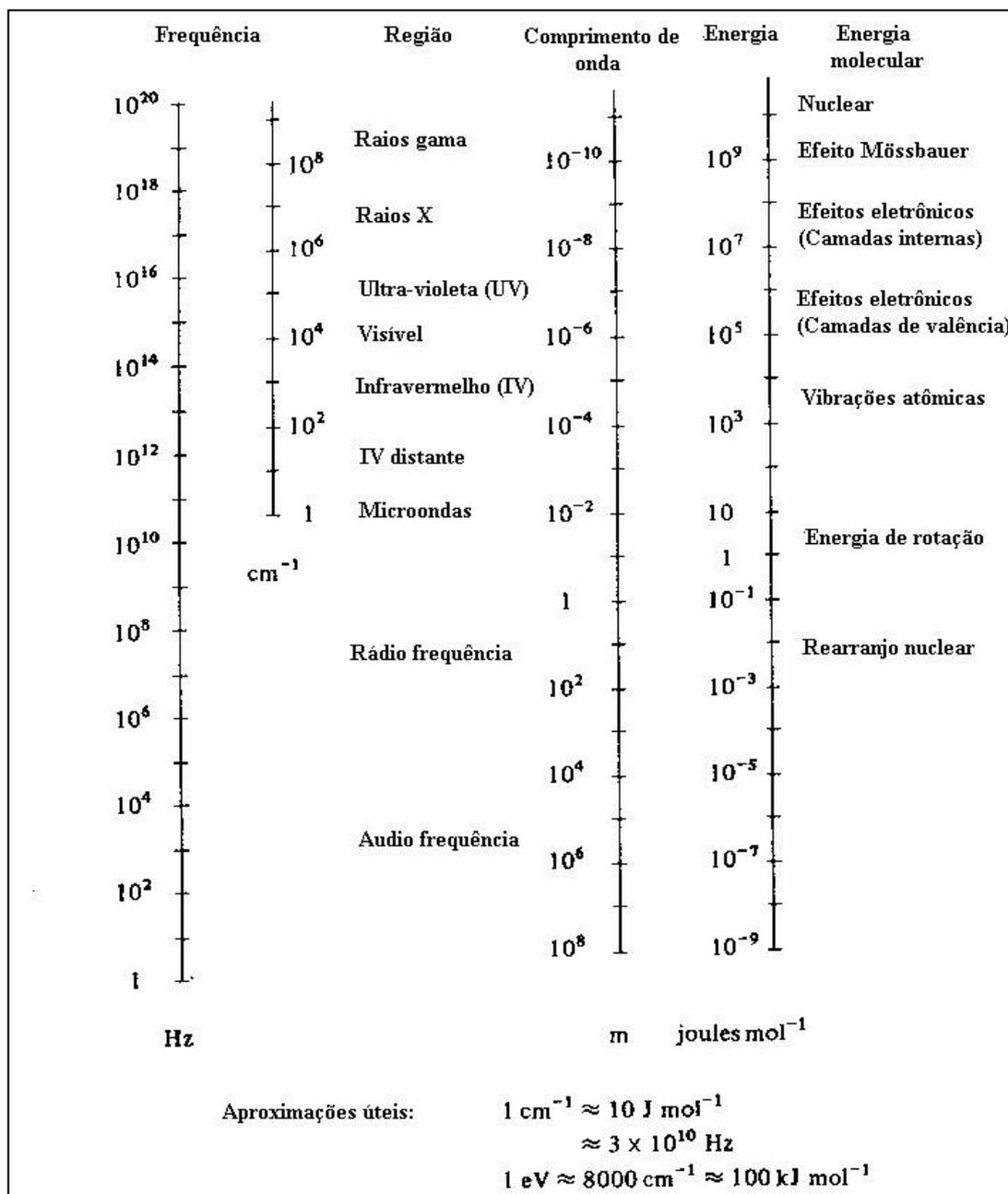


Figura 2.14: Regiões do espectro eletromagnético (VILALOBOS, 2010).

O fenômeno de interação da radiação eletromagnética com a matéria apresentado na figura acima pode ser melhor detalhado na tabela 1, onde é especificado o tipo de

espectroscopia, a respectiva faixa de comprimento de onda e o tipo de transição quântica envolvida.

Tabela 1: Tipos de Espectroscopia

Tipo de Espectroscopia	Faixa de comprimento de onda	Tipo de Transição Quântica
Emissão de Raios Gama	0,005 – 1,4 Å	Nuclear
Absorção, emissão, fluorescência e difração de Raios X	0,1 – 100 Å	Elétrons internos
Absorção no ultravioleta de vácuo	10 – 180 nm	Elétrons de ligação
Absorção, emissão e fluorescência UV-vis	180 – 780 nm	Elétrons de ligação
Absorção no IV e espalhamento Raman	0,78 – 300 µm	Rotação/ vibração das moléculas
Absorção de microondas	0,75 - 3,75 µm	Rotação das moléculas
Ressonância de spin eletrônico	3 cm	Spin de e ⁻ em um campo eletrônico
Ressonância magnética nuclear	0,6 – 10 m	Spin nuclear em um campo magnético

A indicação no quadro refere ao tipo de espectroscopia empregada neste trabalho, ou seja, a utilização da espectroscopia ultravioleta/visível para a medição do teor de óleo em água.

2.2.2 - ABSORÇÃO E EMISSÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA PELA MOLÉCULA

Níveis de energia

As moléculas são formadas por átomos que são unidos pelo compartilhamento de elétrons formando as ligações químicas. Os elétrons se movem em orbitais de níveis discretos de energia tal como definido pela teoria quântica.

Se a energia do elétron é mínima, as moléculas estão no estado de menor energia ou estado fundamental, configuração mais estável de um átomo. Quando as moléculas absorvem radiação elas passam para um estado de energia mais elevado ou estado excitado. Nesse estado, o elétron que está na camada externa de valência se move para um orbital de maior energia, esse processo é denominado de excitação eletrônica. Uma vez que esta configuração é instável, o átomo retorna imediatamente para o estado fundamental, liberando a energia absorvida sob a forma de luz.

A frequência absorvida ou emitida pela molécula e a energia de radiação é dada pela variação da energia “ ΔE ” que é a diferença de energia entre o estado fundamental “ E_0 ” e o estado excitado “ E_1 ” como descrito abaixo:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu \quad (8)$$

A absorção da radiação UV ou visível corresponde à excitação de elétrons externos. Um tipo de transição eletrônica é a transição envolvendo π , σ , e os elétrons n .

Quando um átomo ou molécula absorve energia, os elétrons são promovidos a partir de seu estado fundamental para um estado animado de maior energia. Em uma molécula, os átomos podem girar e vibrar com relação ao outro. Estas vibrações e rotações também têm níveis de energia discretos.

A energia E associada às bandas de uma molécula é constituída por três componentes:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{eletrônica}} + \mathbf{E}_{\text{vibracional}} + \mathbf{E}_{\text{rotacional}} \quad (9)$$

Onde:

$E_{\text{eletrônica}}$ descreve a energia eletrônica da molécula que provém dos estados de energia de muitos elétrons de ligação.

$E_{\text{vibracional}}$ é o total de energia associada a uma quantidade massiva de vibrações interatômicas que estão presentes nas espécies moleculares. Geralmente uma molécula apresenta um número muito maior de níveis de energia vibracional quantizada do que níveis de energia eletrônicos.

$E_{\text{rotacional}}$ é a energia resultante de vários movimentos rotacionais na molécula. O seu número de estados rotacionais é muito maior que o número de estados vibracionais (SKOOG, HOLLER E NEIMAN, 2002).

A figura 2.15 é uma representação gráfica dos níveis de energia associados a alguns dos numerosos estados vibracionais de uma molécula. O diagrama de Jablonsky ilustra os processos que ocorrem entre a absorção e a emissão de luz e os vários processos moleculares que podem ocorrer no estado excitado. Esse nome foi dado em homenagem ao professor Alexander Jablonski que é considerado o pai da espectroscopia de fluorescência.

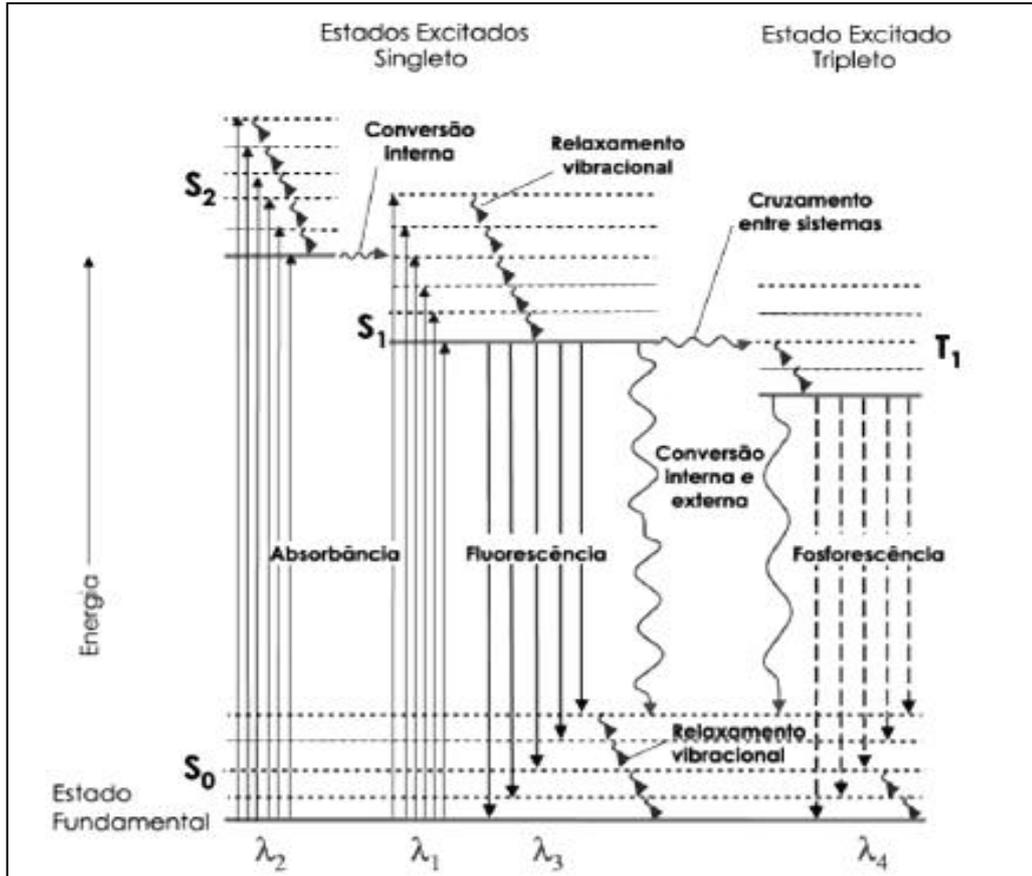


Figura 2.15: Diagrama de Jablonski mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível (SKOOG; WEST; HOLLER, 1996).

O estado eletrônico fundamental é representado na figura 2.15 como S_0 , S_1 é o estado excitado singlete e T_1 é o estado excitado triplete. S_2 é um segundo estado excitado singlete. As setas retas verticais representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não radioativas.

Em cada um desses estados eletrônicos de energia pode existir um número de nível de energia vibracional. As transições entre os estados são representados com linhas verticais para ilustrar a natureza instantânea da absorção da luz (LAKOWICZ, 2006).

De acordo com o princípio de Franck-Condon as transições eletrônicas são tão rápidas que ocorrem sem qualquer alteração na posição dos núcleos que não possuem tempo para se mover durante a transição eletrônica. E por essa razão as transições eletrônicas são sempre representadas como linhas verticais (ALBANI, 2007). O diagrama é construído de tal forma que a distância de cada nível ao nível de energia zero é proporcional a energia desse

nível (EISBERG E RESNICK, 1979). A análise desse diagrama revela que a energia de emissão é menor do que a energia de absorção (LAKOWICZ, 2006).

No primeiro nível, estão os elétrons envolvidos em ligações simples como o Carbono e Hidrogênio dos alcanos. Essas ligações são chamadas de ligações sigma (σ). Há elétrons envolvidos em dupla e tripla ligações (insaturadas). Essas ligações envolvem uma ligação *pi* (π). Um exemplo típico de compostos com π ligações são os alcenos, alcinos, óleos conjugados e compostos aromáticos conforme apresentado na figura 2.16. Os elétrons com π ligações são facilmente excitados com radiações na região do UV e visível. Os elétrons que não estão envolvidos na ligação são chamados de elétrons *n*.

Em hidrocarbonetos saturados os elétrons das camadas externas no Carbono e Hidrogênio estão todos envolvidos na ligação, não possuindo nenhum elétron *n*. Os compostos orgânicos que contém Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre ou halogênios frequentemente apresentam elétrons que são não ligantes. As moléculas orgânicas ou inorgânicas podem absorver ou emitir radiação UV e ou visível. Os grupos moleculares que absorvem a luz visível ou a UV são chamados de cromóforos e serão melhores estudados no próximo item.

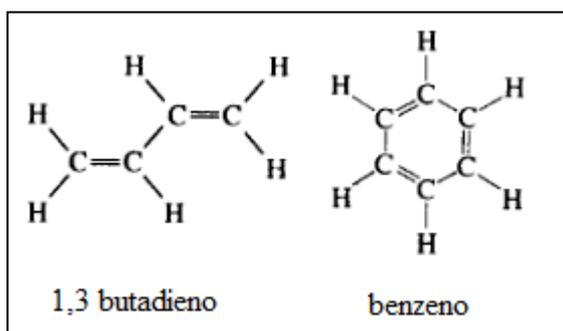


Figura 2.16: Exemplos de moléculas orgânicas com π ligações. (LAKOWICZ, 2006).

Os processos de absorção e emissão de luz são explorados, com fins analíticos, através das técnicas de Emissão Atômica e Absorção Atômica.

Os espectrofotômetros são os aparelhos específicos para obter os espectros moleculares de emissão, onde a radiação emergente é detectada em um ângulo reto com relação à radiação incidente.

Esse tipo de equipamento, juntamente com seus componentes e o seu funcionamento será estudado mais detalhadamente na sequência deste trabalho.

2.2.3 – FLUORÓFOROS

Cromóforos são grupos funcionais responsáveis pela cor do material. Quando absorvem radiação eletromagnética eles podem emitir fótons, sendo denominados de fluoróforos.

Nem todos os cromóforos necessariamente vão fluorescer e nesse caso a energia absorvida é dissipada no ambiente em forma de energia térmica e energia de colisão entre as moléculas vizinhas. Cada fluoróforo além de possuir sua própria fluorescência, possui propriedades intrínsecas que podem ser modificadas de acordo com o ambiente (ALBANI, 2007).

Os fluoróforos quando são expostos a uma fonte de energia eletromagnética são capazes de absorver a energia em um dado comprimento de onda e emitir energia em um comprimento de onda maior (HOLLER et al., 2009). Os fluoróforos geralmente emitem luz na faixa de comprimento de onda do espectro visível, ou seja, entre o infravermelho e o ultravioleta, portanto, há sempre uma mudança ao longo do espectro entre a cor da luz absorvida e a cor da luz emitida.

Eles podem ser divididos em duas grandes classes: intrínsecos - pertencentes à amostra e emitem luz naturalmente - e os extrínsecos que são adicionados à amostra (LAKOWICZ, 2006). A quinina, presente na água tônica, fluoresceína, rodamina e o cintilador conhecido como POPOP ((1,4-bis (5-fenil-2-oxazolil) benzeno) são exemplos típicos de fluoróforos.

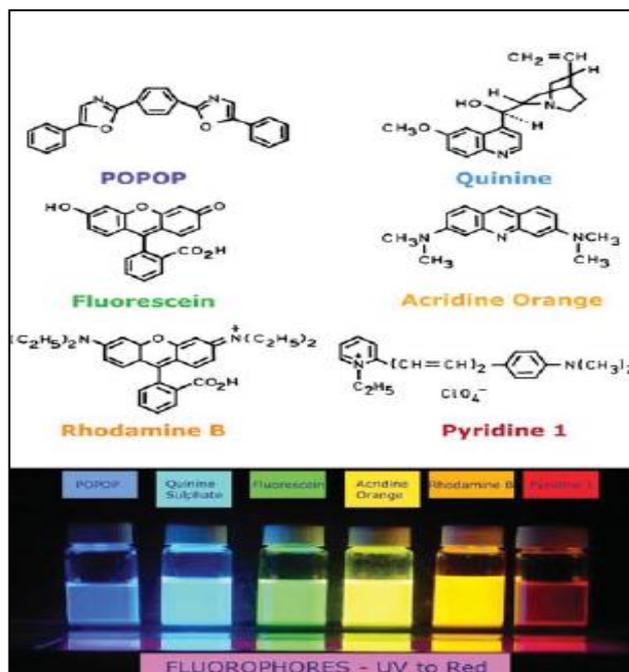


Figura 2.17: Estruturas típicas de substâncias fluorescentes (LAKOWICZ, 2006).

O fenômeno da fluorescência ocorre com mais intensidade a partir de compostos que contêm grupos aromáticos, conforme apresentado na figura 2.17. A maioria dos hidrocarbonetos fluorescem em solução e a eficiência quântica varia de zero - para as espécies que não fluorescem - a um - para a espécie altamente fluorescente. A eficiência quântica aumenta proporcionalmente à quantidade de anéis aromáticos (HOLLER et al., 2009; LAKOWICZ, 2006). Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, como o antraceno e perileno, também são fluorescentes e as emissões dessas espécies são usadas no monitoramento ambiental de poluição por hidrocarbonetos (LAKOWICZ, 2006).

Para LAKOWICZ (2006), o tempo de vida de fluorescência e rendimento quântico são talvez as mais importantes características de um fluoróforo.

O rendimento quântico de fluorescência é a relação do número de moléculas que luminescem pelo número total e moléculas excitadas. Para uma dada molécula, o rendimento quântico é obtido pela comparação da sua intensidade com o de uma molécula de referência cujo rendimento é conhecido (ALBANI, 2007).

O rendimento quântico da molécula de referência é conhecido a partir da medição das densidades ópticas no comprimento de onda de excitação. Para cada comprimento é calculado a soma das intensidades de fluorescência ao longo dos seus espectros de emissão.

Assim, a intensidade de fluorescência é proporcional ao rendimento quântico, ou seja, uma alta intensidade de fluorescência é resultado de um maior rendimento quântico e como o rendimento quântico é medido pelo comprimento de onda, a intensidade de fluorescência também depende do comprimento de onda (ALBANI, 2007 e HOLLER et al., 2009).

Alguns mecanismos como fatores ambientais, temperatura, a adição de solventes, viscosidade e pH podem afetar o rendimento quântico e a máxima emissão do fluoróforo.

O efeito geral das interações solvente fluoróforo pode ocorrer no estado fundamental, onde se espera alguma mudança no espectro de absorção, ou pode ocorrer somente no estado animado e então o aditivo não afetaria o espectro de absorção. Estes fatores podem acontecer simultaneamente provocando efeitos complexos e tornando-se difícil a determinação de qual efeito é dominante no sistema. A vantagem desses efeitos múltiplos é a possibilidade de sondar o ambiente em torno do fluoróforo (LAKOWICZ, 2006 e HOLLER et al., 2009).

A emissão de fluorescência é um processo aleatório e poucas moléculas emitem seus fótons precisamente no instante t . O tempo de vida é um valor médio do tempo gasto no estado animado. Para um decaimento exponencial simples, 63% das moléculas se deteriora antes do tempo t . De acordo com o princípio de Franck-Condon, a absorção ocorre tão rápido que não há tempo para o movimento molecular durante o processo de absorção. Absorção ocorre em menos de 10^{-15} s.

2.2.4 – FLUORESCÊNCIA

Algumas substâncias (fluoróforo) têm a propriedade de emitir energia luminosa quando sujeitas às radiações eletromagnéticas. A emissão de luz por qualquer substância é denominada luminescência, fenômeno físico relacionado à emissão de fótons no processo de desexcitação de átomos ou moléculas que compõem uma dada substância (LAKOWICZ, 2006).

Ao aplicar um estímulo sob a forma de energia eletromagnética a determinados tipos de substância, a radiação interage com as moléculas presentes na amostra e produz

emissão por fluorescência em uma região espectral característica de cada componente da amostra e de magnitude proporcional a sua concentração (HOLLER et al., 2009).

As taxas de emissão de fluorescência são bastante rápidas normalmente 10^8 s^{-1} , de modo que o tempo de vida da fluorescência típico é próximo de 10 ns (LAKOWICZ, 2006).

De acordo com LAKOWICZ (2006), o fenômeno da fluorescência foi primeiramente observado por Sir John Frederick William Herschel em 1845, que em um relatório para a Royal Society of London (*Real sociedade de Londres*) descreveu o fenômeno observado a partir de uma solução com pesos iguais de sulfato de quinina, ácido tartárico e água. A mistura incolor ao ser colocada sob determinada incidência de luz apresentou uma coloração azul celeste.

A fluorescência também foi observada em meados do século XIX pelo cientista britânico Sir George G. Stokes, que observou a emissão de luz do mineral chamado “fluorita” quando este foi exposto à luz ultravioleta (LAKOWICZ, 2006). Ela é caracterizada por parâmetros como a intensidade, rendimento quântico ou eficiência quântica e o tempo de vida (ALBANI, 2007). Os dados espectrais de fluorescência são apresentados como um espectro de emissão, ou seja, é construído um gráfico da intensidade da fluorescência pelo comprimento de onda (ηm) ou o número de ondas (cm^{-1}) como apresentado na figura 2.18 (LAKOWICZ, 2006).

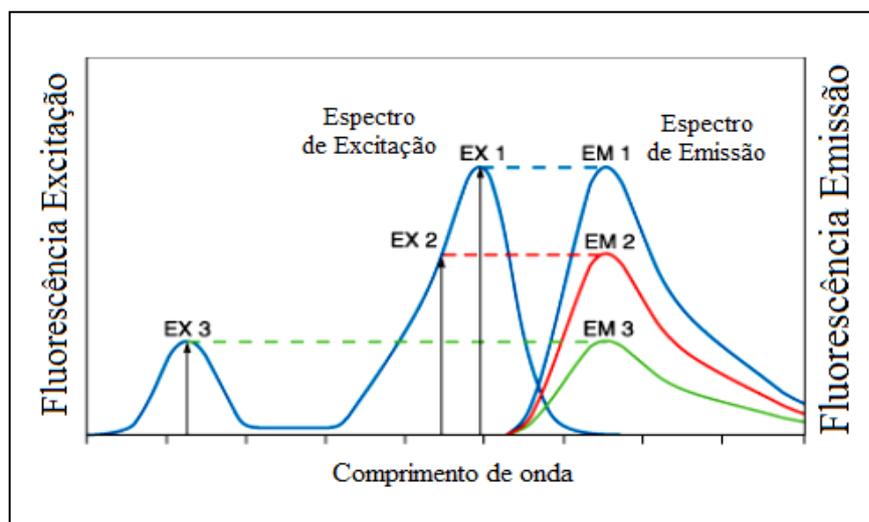


Figura 2.18: Excitação e emissão de fluorescência. O Espectro de emissão aparece ser uma imagem de espelho da absorção (Adaptado SKEIDSVOLL, 2003).

A técnica de fluorescência é largamente utilizada devido a sua alta sensibilidade, sendo o seu limite de detecção de até três ordens de magnitude melhor do que os encontrados na espectrometria de absorção (HOLLER *et al.*, 2009).

Para entender como ocorre o fenômeno da fluorescência é importante aprofundar os conhecimentos acerca do que ocorre com a substância em seu nível molecular.

2.2.4.1 - ETAPAS DA FLUORESCÊNCIA

A fluorescência ocorre em uma sequência de etapas. A primeira etapa acontece quando uma fonte de luz ultravioleta incide na amostra. O elétron absorve energia e atinge níveis de energia mais altos chegando ao estado excitado.

Quando as moléculas absorvem luz (fótons), elas mudam do estado eletrônico fundamental, que possui menor energia e nível eletrônico, S_0 , para o estado eletrônico animado, estado de mais alta energia, denominado estado animado S_n ($n > 1$).

Por meio de etapas sucessivas a molécula que está no estado excitado retorna ao seu estado fundamental. Primeiramente, isso ocorre através do processo chamado conversão interna, no qual a molécula que está no estado excitado S_n retorna para o menor estado S_1 , dissipando uma parte da sua energia no ambiente circundante.

Para chegar ao estado fundamental, S_0 , a molécula que está no estado animado, S_1 , tem que sofrer diversos processos competitivos, dentre elas a emissão de um fóton (fluorescência) a uma taxa de radiação constante. Esse fenômeno é muito rápido, ocorre em uma faixa entre 10^{-8} s a 10^{-9} s (ALBANI, 2007 e HOLLER *et al.*, 2009). Outra parte da energia pode ser liberada para o meio em forma de calor ou para as moléculas vizinhas por colisão (HOLLER *et al.*, 2009).

Na sequência do processo descrito anteriormente, no qual ocorre a absorção de energia radiante, as mudanças dos níveis de energia até a emissão de fluorescência pode ser resumida na figura 2.19 da energia em função do tempo (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

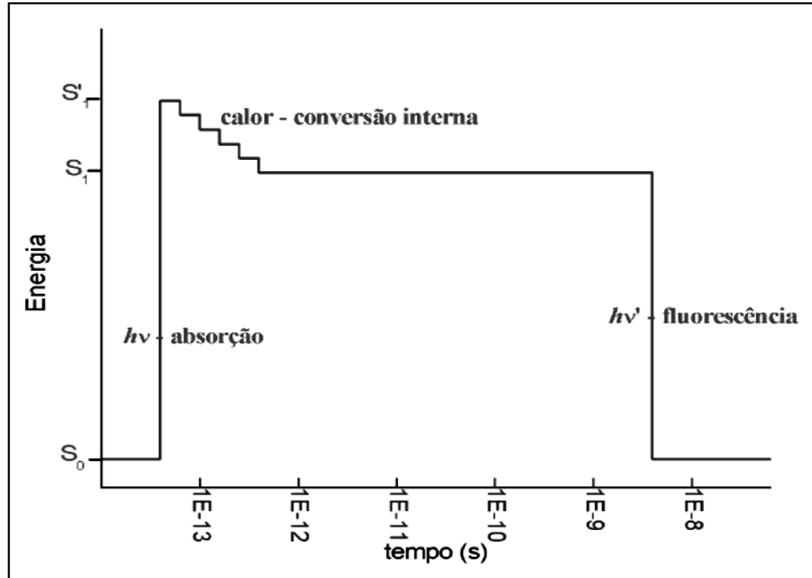


Figura 2.19: Processo de emissão e absorção de energia no decorrer do tempo.

O processo de fluorescência é cíclico e o fluoróforo pode ser detectado repetidamente a menos que seja destruído ou ocorra o fenômeno conhecido como fotodegradação, no qual ocorre uma mudança na sua estrutura durante o estado animado e ele não possa mais fluorescer. O fluoróforo pode gerar vários fótons o que contribui para a alta sensibilidade da técnica de detecção por fluorescência (LAKOWICZ, 2006 e HOLLER *et al.*, 2009).

Segundo LAKOWICZ (2006), as medições de fluorescência podem ser realizadas de duas formas: estado de equilíbrio ou estacionário e resolvida no tempo.

O tipo mais comum são as medições de estado de equilíbrio por causa da escala de tempo da fluorescência em nanossegundos. São realizadas com iluminação e observação constantes, ou seja, a amostra é iluminada por um feixe contínuo de luz e o seu espectro de intensidade ou emissão são gravados. Quando a amostra é primeiramente exposta à luz, o estado de equilíbrio é atingido quase que imediatamente. Em termos moleculares, a intensidade do estado de equilíbrio é proporcional ao tempo de vida.

O segundo tipo de medição é resolvida no tempo, que é usado para medir a intensidade de decaimento ou decaimento anisotrópico (depende da direção que é medida). Para estas medições a amostra é exposta a um pulso de luz, onde a largura de pulso é tipicamente mais curta do que o tempo de decaimento da amostra. Este decaimento de

intensidade é registrado com um sistema de detecção de alta velocidade que permite que a intensidade ou a anisotropia a ser medida em escala de tempo de nanosegundos.

As medições de fluorescência no estado estacionário são mais simples que as medições resolvidas no tempo, pois essa requer instrumentação mais complexa e dispendiosa. Durante a fluorescência grande parte da informação molecular está disponível apenas nas medições resolvidas no tempo (LAKOWICZ 2006).

De modo geral a fluorescência é um processo resultante de um mecanismo de decaimento energético de uma molécula. Quando a radiação eletromagnética atinge a amostra uma parte da energia é absorvida pelo meio e a parte restante é transmitida. A molécula fluorescente emite luz com uma frequência menor que a do feixe incidente (FROST E HUBER, 1995). Qualquer molécula que absorva radiação tem potencial de fluorescer.

2.2.5 - PROPRIEDADES DA FLUORESCÊNCIA EM PETRÓLEOS

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos divididos frequentemente em compostos alifáticos e aromáticos, sendo os compostos aromáticos subdivididos em mono aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e alquil fenóis) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH). Além do naftaleno, todos estes compostos emitem fluorescência.

O hidrocarboneto policíclico aromático compõe uma grande classe de compostos orgânicos e possuem características físicas significativas para a quantificação da emulsão O/W, dentre eles estão a sua solubilidade em água e a absorção de luz.

Devido a sua solubilidade muito baixa em água, muitos PAH são presos dentro de gotículas de óleo dispersos na água produzida e não são dissolvidos na água. Cada PAH tem uma propriedade espectral única tanto para a absorção como para a fluorescência. As fontes de luz de excitação podem ser utilizadas para distinguir a diferença entre as classes dos compostos aromáticos, para comprimentos de onda maiores que 320 nm, somente os PAH com mais de 3 anéis aromáticos são excitados (SKEIDSVOLL, 2003).

Para THRUSTON E KNIGHT (1970), o espectro de emissão de uma solução de petróleo é dependente da concentração devido aos efeitos da absorção quando medidos com um espectrofotômetro. Como o óleo em solução está diluído o efeito da absorção torna-se insignificante. Cada óleo reage diferentemente à diluição, não somente no pico de intensidade como também na participação em todo o espectro.

2.3 TECNOLOGIAS DO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA

A técnica de espectroscopia de fluorescência é também conhecida como espectrofluorimetria (espectrofotometria). Essa técnica quantifica em termos de fluorescência de uma amostra o resultado de um processo de emissão de luz de baixa energia.

O método é fundamentado na excitação do meio, que absorve uma parte da energia e emite luz com diferentes comprimentos de onda (VOGEL, 2002). A luz emitida é proporcional à concentração de espécies químicas do meio analisado. A leitura do sinal é realizada através da utilização de transdutores que convertem a energia radiante em sinais elétricos.

O espectrofluorímetro é o equipamento utilizado com a finalidade de determinar os chamados espectros eletrônicos de emissão. Ele pode ser dividido em duas categorias: espectrofluorímetro estacionário - que opera em condições fotoestacionárias, ou seja, as espécies são excitadas de modo contínuo obtendo espectros eletrônicos de emissão e de excitação e o espectrofluorímetro pulsado que excita as espécies através de pulsos de radiação e obtém como resultado o tempo de decaimento do estado eletrônico excitado e os espectros resolvidos no tempo (ATVARS E MARTELLI, 2002).

De modo geral os espectrofluorímetros empregam uma ótica de duplo feixe, no qual a fonte de radiação é dividida em dois feixes, um feixe passa por um seletor de comprimento de onda de excitação, o monocromador, e segue em direção a amostra que emite fluorescência em todas as direções. É conveniente observar a fluorescência em ângulos retos em relação ao feixe de excitação como mostrado na figura 2.20. A observação em outras direções devido ao espalhamento pela solução e paredes da célula pode causar erros grandes na medida de intensidade.

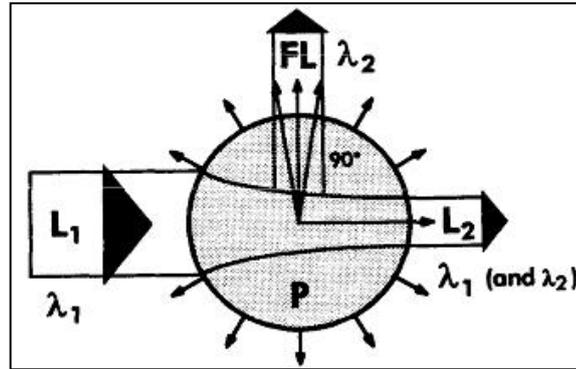


Figura 2.20: Princípio da fluorescência, o comprimento de onda da luz fluorescente, λ_2 , é maior que o comprimento de onda da luz incidente, λ_1 . A luz transmitida contém ambos comprimentos de onda. (FROST E HUBER, 1995).

A fluorescência é então isolada pelo seletor de comprimento de onda que emite essa radiação para um fototransdutor onde é convertido em um sinal elétrico possibilitando a medida. O segundo feixe passa por um atenuador de potência para ficar no valor próximo daquele da radiação de fluorescência antes de atingir o transdutor que vai converter em sinal elétrico. Essa informação elétrica é enviada a um sistema eletrônico que calcula a razão da intensidade de emissão de fluorescência para a intensidade do feixe de referência produzindo o espectro resultante ou valores para um único comprimento de onda (HOLLER et al., 2009).

A espectrofluorimetria pode resultar em baixos intervalos de detecção, alta sensibilidade e alta especificidade. A alta especificidade é em grande parte devido ao fato de que os fluoróforos apresentam excitação (absorção) e emissão (fluorescência) com específicos comprimentos de onda. Cada substância tem um espectro característico, como se fosse uma impressão digital, assim é possível identificar um material desconhecido a partir da comparação da sua curva de absorção com curvas de substâncias conhecidas. Uma vez conhecido o espectro de absorção de uma dada substância, pode-se também determinar em que quantidade essa substância se apresenta na solução analisada.

O uso da tecnologia de fluorescência é cada vez mais difundida devido a uma série de importantes características do sistema como: (1) a alta sensibilidade e seletividade para hidrocarbonetos aromáticos, (2) ampla faixa de medição e (3) baixa sensibilidade para variações do ambiente físico e químico (SKEIDSVOLL, 2007). Os espectrofluorímetros permitem a produção de um espectro de excitação ou de emissão de fluorescência, a seletividade permite aos espectrofluorímetros uma importante caracterização eletrônica e

estrutural das moléculas além de ser essencial nos trabalhos qualitativos e quantitativos (HOLLER et al., 2009).

2.3.1 – INSTRUMENTO ÓPTICO

COMPONENTES DO FOTÔMETRO

A grande maioria dos instrumentos espectroscópicos tem cinco componentes em comum que inclui: fonte estável de energia radiante, recipiente transparente para acomodar a amostra, dispositivo para isolar a região restrita do espectro para a medida, detector de radiação capaz de converter a energia radiante para um sinal elétrico e o processador de sinal e dispositivo de saída para apresentar o sinal traduzido em uma escala de medida (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

FONTES DE RADIAÇÃO

Um componente bastante importante para estudos espectroscópicos, a fonte de radiação pode ser desde a mais simples como a luz branca, com picos de intensidade variável ao longo do espectro, incluindo as mais sofisticadas como a fonte de radiação a laser.

As fontes de radiação espectroscópicas mais utilizadas podem ser divididas em dois tipos:

Fontes contínuas: tem pouca variação de intensidade da radiação em função do comprimento de onda, possui largo uso em espectroscopia de fluorescência e de absorção. Para a região do ultravioleta a fonte de Deutério é a mais comum. Quando é necessário uma fonte mais intensa utiliza-se lâmpadas de arco preenchidas com gás a alta pressão, contendo Argônio, Xenônio ou Mercúrio. (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

Fontes de linhas: emitem um número limitado de linhas ou bandas de radiação, onde cada uma abrange um intervalo limitado de comprimentos de onda, tem grande utilidade em espectroscopia de absorção atômica, de fluorescência atômica e molecular. São lâmpadas de vapor de Sódio e Mercúrio que fornecem algumas poucas linhas estreitas nas regiões do

visível e ultravioleta e são largamente utilizadas em instrumentos espectroscópicos. (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

As fontes de radiação UV-VIS podem ser divididas em fontes térmicas e fontes luminescentes. As fontes térmicas são compostas por fontes naturais como, por exemplo, o sol e fontes artificiais como as de filamentos incandescentes. Já as fontes luminescentes estão divididas em fontes artificiais como as lâmpadas de arco de descarga de Mercúrio (Hg), Sódio (Na) ou Xenônio (Xe) e as fontes naturais conhecida como bioluminescência a exemplo do vaga-lume.

No entanto, nos instrumentos comerciais é comum ter uma fonte mais versátil de emissão de luz como as lâmpadas de Deutério, Xenônio ou de vapor de Mercúrio.

A lâmpada de Xenônio permite uma emissão contínua de luz que compreende praticamente toda a região do espectro visível e ultravioleta, variando de 250 a 700 nm, com uma série de linhas finas que acontecem próximo de 450 nm e acima de 800 nm, oferecendo maior número de comprimento de onda possível para a excitação da amostra. É preciso cuidado, devido ao seu brilho extremo não deve ser observada diretamente, pois pode provocar danos na retina e o ultravioleta pode danificar a córnea (LAKOWICZ, 2006).

A lâmpada de Mercúrio (Hg) é a mais utilizada em aplicações laboratoriais e industriais, devido ao baixo custo relativo, a facilidade de funcionamento e propriedades como boa eficiência energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e espectral (proporção de radiação emitida no UV) (CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003).

A lâmpada de Mercúrio oferece maior intensidade de para os comprimentos de onda que emite, principalmente na região do ultravioleta (ATVARS E MARTELLI, 2002). Como na lâmpada de Mercúrio a intensidade é concentrada em linhas, geralmente, ela é melhor para a seleção dos comprimentos de onda de excitação que melhor se adéquam ao fluoróforo e não vice-versa (LAKOWICZ, 2006). O critério para a escolha de uma ou outra lâmpada está na necessidade de se ter muitas linhas disponíveis, ou em caso da absorção da amostra ser muito fraca, o que prevalece é a intensidade da linha (ATVARS E MARTELLI, 2002).

SELETORES DE COMPRIMENTO DE ONDA

De acordo com o tipo de fonte de radiação utilizada é necessário selecionar o comprimento de onda suficiente para a excitação e da radiação fluorescente resultante (HOLLER et al., 2009).

Projetados para a varredura espectral, os monocromadores para radiação ultravioleta, visível e infravermelho são similares em termos de construção mecânica, pois empregam fendas, lentes, espelhos, janelas e redes ou prismas (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002). Estes elementos permitem a chamada varredura do espectro, ou seja, a variação contínua do comprimento de onda da radiação em uma ampla faixa permitindo que a luz de um determinado comprimento de onda atravesse (HOLLER et al., 2009).

Atualmente a maioria dos monocromadores comercializados é baseada em redes refletoras, pois, além de fornecer uma melhor separação de comprimentos de onda para um mesmo tamanho de elemento dispersor e dispersar a radiação linearmente ao longo do plano focal eles são mais baratos (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

As figuras 2.21 e 2.22 apresentam dois tipos de monocromadores em que $\lambda_1 > \lambda_2$.

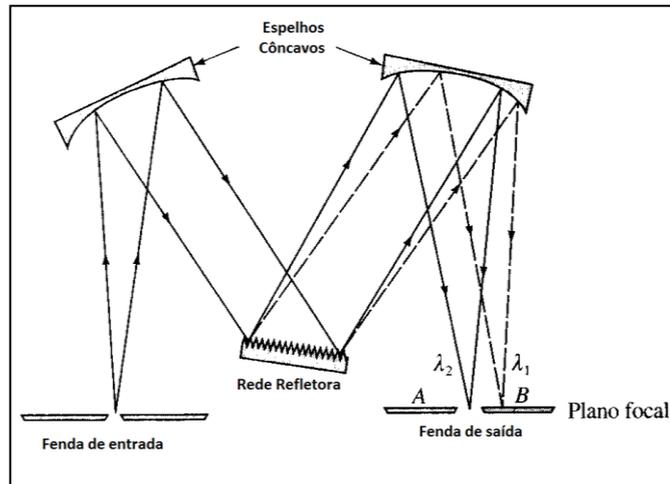


Figura 2.21: Monocromador de Czerny-Turner. (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

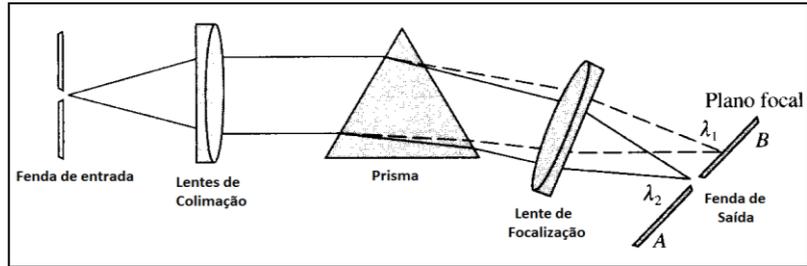


Figura 2.22: : Monocromador prismático de Bunsen.(SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

Quando o comportamento do monocromador não é ideal, utilizam-se filtros ópticos para compensar, além de obter a máxima sensibilidade do fluoróforo quando as suas propriedades são conhecidas. Existe uma grande variedade de filtros, anteriormente eles eram feitos de vidros coloridos e com o avanço da tecnologia foram sendo substituídos por finas películas (LAKOWICZ, 2006).

RECIPIENTES PARA A MEDIÇÃO DA AMOSTRA

O recipiente utilizado para acomodar uma amostra para o estudo espectroscópico, conhecido como célula ou cubeta, deve ser fabricado de material transparente à radiação na região espectral de interesse. Assim, para a região de interesse como ultravioleta (abaixo de 350 nm), visível até 3 μm , e infravermelho (IR) utiliza-se substâncias como quartzo ou sílica fundido, pois são transparentes nessas regiões. O cloreto de sódio cristalino é a substância mais comumente utilizada na região do IR (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

A forma das células depende da arquitetura do equipamento, podendo ser dos mais variados tipos. No caso do fotômetro *OilGuard* da fabricante *Sigris*, utilizado no experimento, não acompanha recipiente para acomodar a amostra. O seu *design* utiliza um sistema de medição de queda livre que elimina o contato da amostra com a célula de fluxo.

DETECTOR DE RADIAÇÃO - TRANSDUTOR

De acordo com SKOOG et al. (2008), detector é um dispositivo utilizado para obter uma informação espectroscópica, a potência radiante transmitida, fluorescente ou

emitida, ou seja, que indicam a existência de algum fenômeno físico e que seja capaz de converter essa informação em quantidade mensurável.

O primeiro detector utilizado na espectroscopia foi o olho humano. Existem ainda os espectroscópios e os comparadores de cor para a observação visual da cor e intensidade, placas ou filmes fotográficos. Com o passar dos tempos eles foram substituídos pelos transdutores.

Hoje são encontrados dois tipos de transdutores de radiação, um com a propriedade de detectar fótons e outro o calor. No primeiro, o sinal elétrico resulta de uma série de eventos individuais como a absorção de fótons. É amplamente utilizado para medidas de radiação ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

O segundo tipo é geralmente utilizado na região do infravermelho, pois nessa região a potência radiante é mínima (10^{-7} a 10^{-9} W) de modo que os fótons não possuem energia suficiente para provocar emissão de elétrons. Portanto o detector de calor mede o aumento da temperatura resultante da radiação incidente sobre um pequeno corpo negro (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

A figura 2.23 apresenta os tipos de detectores mais utilizados de acordo com a região do espectro.

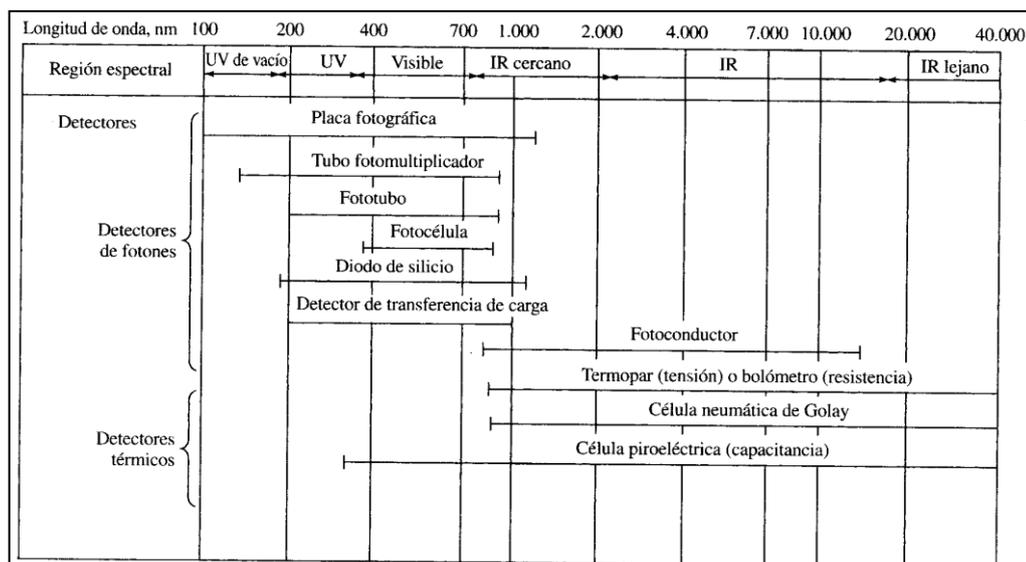


Figura 2.23: Tipos de detectores de acordo com cada região do espectro. (Adaptado de SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

Os transdutores de fótons também conhecidos como fotônicos, detectores fotoelétricos ou detectores quânticos, absorvem a energia radiante na sua superfície ativa. Essa energia absorvida pode provocar a emissão de elétrons e a formação de fotocorrente, em outros casos promove os elétrons para bandas de condução aumentando a condutividade resultante, detecção por fotocondução (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

Para SKOOG, HOLLER & NIEMAN (2002), os transdutores fotônicos podem estar disponíveis nos mais variados tipos como:

a) *Célula fotovoltaica*: com uma sensibilidade máxima de aproximadamente 550 nm, é utilizada para detectar e medir a radiação na região do visível. É um dispositivo simples onde a energia radiante detectada gera uma corrente elétrica na interface entre a camada de metal semiconductor e um metal. Essa corrente elétrica é de magnitude proporcional ao número de fótons que atinge a superfície semicondutora.

b) *Fototubos*: consiste de uma superfície sólida fotossensível que emite elétrons quando exposta a radiação. O número de elétrons emitidos da superfície fotoemissora é diretamente proporcional à potência radiante do feixe que atinge a superfície.

c) *Tubos fotomultiplicadores*: com um tempo de resposta extremamente curto são altamente sensíveis as radiações ultravioleta e visível. Os tubos fotomultiplicadores possuem superfície fotoemissora, entre outras superfícies que emitem uma cascata de elétrons quando atingidas por elétrons originários da área fotossensível.

d) *Transdutores de fotocondutividade*: é formado por semiconductor que quando exposto a radiação, absorve a energia, produzindo elétrons e lacunas que levam ao aumento da condutividade.

e) *Fotodiodos de silício*: respondem numa faixa espectral de 190 a 1100 nm, sendo mais sensíveis que os fototubos e menos sensíveis que os tubos multiplicadores. Composto por uma junção *pn* inversamente polarizada formada em um chip de silício, a incidência de radiação no chip provoca a formação de lacuna e elétrons que se deslocam pelo dispositivo produzindo uma corrente proporcional a potência radiante.

f) *Transdutores de transferência de carga*: de forma simplificada são dispositivos onde as cargas desenvolvidas em um cristal de silício são resultadas da absorção de fótons. Estas são coletadas e medidas.

Os transdutores são utilizados para detectar a energia radiante e selecionar o comprimento de onda, isolando a emissão da fluorescência. Como os sinais de emissão de

fluorescência são tipicamente de baixa intensidade, os transdutores precisam ser sensíveis, muitas vezes necessitam ser refrigerados para evitar a interferência do ruído de fundo térmico e melhorar a razão sinal/ruído. O fototransdutor detecta a radiação isolada pelo transdutor e converte essa informação em sinal elétrico permitindo a leitura por equipamentos adequados (HOLLER et al., 2009).

PROCESSADOR DE SINAL

É um dispositivo eletrônico que amplifica o sinal elétrico do transdutor. Tem a capacidade de mudar o sinal da corrente, mudar a fase do sinal, filtrar e remover componentes indesejáveis como ruídos e pode ser empregado para realizar operações matemáticas como diferenciação, integração ou conversão logarítmica sobre o sinal. (SKOOG, HOLLER & NIEMAN 2002).

3.0 PROPOSTA DE DESENVOLVIMENTO DE EXPERIMENTO DE MEDIÇÃO POR FLUORESCÊNCIA

3.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

Estudos apontam a técnica de fluorescência como bastante promissora para a determinação de hidrocarbonetos presentes na água. Atualmente no mercado existe uma variedade de marcas e modelos de equipamentos que utilizam o princípio da fluorescência na detecção da quantidade de óleo presente em água. Não é objetivo deste trabalho testar uma variedade de modelos de equipamentos com a finalidade de avaliar e comparar o desempenho deles.

O objetivo é avaliar o quanto a técnica de fluorescência pode ser confiável, robusta e obter resultados da concentração O/W expressos em unidades de fluorescência com um maior grau de confiabilidade.

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM 2012), para verificar a precisão de uma medição é necessário que exista um grau de concordância entre os valores obtidos por medições repetidas no mesmo equipamento e sob condições similares. Uma vez determinada a precisão é possível definir a repetibilidade e a reprodutibilidade de medição.

Durante as pesquisas sobre emulsões e a técnica, foram levantados os fatores que podem interferir no comportamento da emulsão e na medição de sua concentração pelo equipamento de fluorescência, fatores tais como:

- Temperatura;
- Vazão da emulsão no equipamento;
- Distribuição do tamanho de gota.

O aumento da temperatura compromete verdadeiramente o comportamento da emulsão, pois ela diminui a tensão interfacial e a viscosidade favorecendo o coalescimento das gotas de óleo.

A emulsão gerada circula no banco de teste no decorrer do teste. Ao passar repetidas vezes pelo homogeneizador de gotas e a válvula agulha de queda de pressão a emulsão ganha energia e conseqüentemente ocorre o aumento da temperatura. Para reduzir os efeitos do ganho de temperatura o banco de teste foi montado dentro do laboratório de físico-química do NUSEC onde o ambiente é climatizado. Essa medida permitiu uma pequena variação da temperatura não comprometendo significativamente as características da emulsão e a medição.

3.1.1 PROJETO DE EXPERIMENTO

A experimentação é uma ciência relativamente antiga que surgiu da necessidade do ser humano de novas descobertas, novos produtos e processos com mais qualidade ajudando no acumulo do conhecimento pela humanidade ao longo dos séculos e tornando-se elemento cotidiano na vida do homem (SOUZA *et al.*, 2002).

A pesquisa tem o intuito de verificar cientificamente as suas conseqüências. Planejar o experimento é fundamental para organizar a forma como esses serão considerados.

Partindo de uma hipótese, o experimento é um procedimento planejado com o intuito de provocar variações nos fatores envolvidos, em condições controladas e assim poder observar e analisar seus resultados (SOUZA *et al.* 2002).

A sigla DOE vem do termo em inglês *Design of Experiments* (projeto de experimento). Refere-se a uma técnica utilizada para planejar experimentos e definir quais tipos de dados, a quantidade e em que condições as amostras devem ser coletadas durante o experimento. O DOE é usado com o objetivo de obter uma maior precisão estatística na resposta a um menor custo.

COLEMAN & MONTGOMERY (1993) propõem uma sequência de etapas para o desenvolvimento de um Planejamento de Experimentos ou (*Design of Experiment – DOE*), são eles:

- **Reconhecimento e caracterização do problema**

Nesta etapa é importante organizar e desenvolver de forma completa todas as idéias sobre o problema e sobre os objetivos específicos do experimento. O relato de forma clara do problema e os objetivos do experimento podem contribuir de forma substancial na compreensão do processo e na solução do problema.

- **Escolha dos fatores de influência e seus níveis**

É importante investigar todos os fatores relevantes para o experimento. Se o objetivo é a varredura dos fatores ou caracterização do processo é aconselhável manter baixo o número de níveis de fatores (em geral, são usados dois níveis). A combinação entre experiência prática e conhecimento teórico facilita a escolha dos fatores, os intervalos de variação desses fatores e os níveis específicos nos quais cada rodada será feita.

- **Seleção da variável de resposta**

Dê preferência uma variável contínua, pois ela reflete a continuidade de uma propriedade física. Deve estar associada a um valor ou condição desejada e que a sua variância seja constante em toda a faixa de experimentação.

- **Escolha do projeto experimental**

Para a escolha do planejamento adequado é preciso considerar o tamanho da amostra e suas respectivas réplicas, a ordem adequada para as tentativas experimentais, ou se a formação de blocos ou outras restrições de aleatorização estão envolvidas.

- **Condução do experimento**

Para garantir que tudo seja realizado de acordo com o que foi planejado é de extrema importância o acompanhamento do processo, pois, qualquer erro no procedimento pode custar à validade do experimento.

- **Análise dos dados**

Para garantir que os resultados e as conclusões sejam apresentados de forma objetiva é importante que os dados sejam analisados e interpretados com base em métodos estatísticos, análise gráfica entre outros. A análise dos resíduos e a verificação da validade do modelo são itens importantes.

- **Conclusões e recomendações**

Realizar um experimento é permitir que a partir de mudanças provocadas nas variáveis de entrada de um processo seja possível observar e identificar as variações de resposta. Todos os componentes envolvidos no processo são importantes para o resultado, além de observar, todas as características envolvidas devem ser analisadas para o correto planejamento do experimento incluindo ainda a especificação do objetivo do estudo.

O planejamento do experimento permite um maior entendimento sobre a quantidade de testes a serem realizados possibilitando testar todas as combinações necessárias afim de explorar as características do equipamento otimizando o tempo e os custos.

Neste trabalho o planejamento do experimento proposto para testar a técnica de fluorescência foi realizado com o auxílio do software de estatística e gestão de processos, MINITAB. O planejamento inicial dos testes foi baseado na variação de fatores como vazão, concentração de óleo e distribuição do tamanho de gota.

Testes preliminares permitiram observar que a vazão no equipamento de medição por fluorescência interfere diretamente no resultado apresentado. Como forma de reduzir as variáveis, novos testes foram realizados até a determinação da vazão ideal para o experimento.

A partir de uma mesma vazão no equipamento de medição por fluorescência, foram testadas três diferentes distribuições de tamanho de gota (DTG) para diferentes concentrações de óleo.

Para verificar a precisão da medição da concentração de óleo em água pelo equipamento *OilGuard Monitor* é preciso que haja um grau de concordância entre os valores obtidos por medições repetidas de mesma concentração e condições similares. Determinada a precisão é possível definir a repetibilidade e a reprodutibilidade de medição segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM 2012).

Entende-se que por mais que se esforce para manter as condições do banco durante a realização de cada teste não existe uma uniformidade de condições para cada volume de água que passa pelo equipamento de medição por fluorescência. A presença de componentes no banco de teste como mangueiras, tubulações e equipamentos facilitam a aderência do óleo, alterando as características da emulsão. Portanto, a avaliação do grau de concordância entre os valores obtidos por medições repetidas não pode ser aplicado a esse experimento, pois sempre haverá uma diferença de condições do banco de teste para cada amostra.

3.1.2 INCERTEZAS

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM, 2012) o termo incerteza não é abordado com o objetivo de determinar o valor da medição tão bom quanto o possível de um valor verdadeiro. Supondo a correta realização da medição, a informação obtida permite atribuir ao mensurando um intervalo de valores razoáveis.

Um processo de medição é sempre influenciado por muitas incertezas que se combinam para produzir uma dispersão dos resultados. Falar de incerteza é reconhecer que devido à quantidade intrinsecamente incompleta de detalhes na definição de uma grandeza,

não existe um valor único verdadeiro, mas um conjunto de valores consistentes com a definição (VIM, 2012).

Para expressar o resultado da medição de uma grandeza física é importante que se saiba a qualidade desse resultado, uma vez que as medidas invariavelmente envolvem incertezas, os resultados podem ser expressos com um alto ou baixo grau de confiança, mas nunca completamente isentos de incerteza (HARRIS, 2008).

Sabendo que as incertezas nas medidas nunca podem ser completamente eliminadas, o que se pode fazer é minimizar os erros e estimar a grandeza com uma exatidão aceitável.

Uma medida é considerada precisa quando pode ser comparada com réplicas cuidadosas de experimentos. O mesmo não acontece com a estimativa de exatidão da medida que para ser determinada é preciso conhecer o valor verdadeiro. Assim, os resultados podem ser precisos sem ser exatos e exatos sem ser precisos (SKOOG *et al.*, 2009).

3.1.3 OS ERROS PRESENTES EM MEDIÇÕES

Segundo Guia para a expressão da Incerteza de Medição (GUM, 1993), em todo processo de medição existe imperfeições que provocam erros no resultado.

Os erros podem ser causados por padronizações, calibrações equivocadas ou variações aleatórias. De acordo com SKOOG *et al.* (2009), o termo erro pode ter dois diferentes significados, primeiro ele pode referir a diferença existente entre o valor medido e o valor verdadeiro ou conhecido e o segundo refere a incerteza estimada associada a uma medida ou a um experimento.

O erro é tradicionalmente composto pelo componente aleatório e o sistemático. O *Erro aleatório* é também conhecido como erro indeterminado, resulta dos efeitos de variações imprevisíveis ou estocásticas de tempo e espaço de quantidades de influência. De acordo com SKOOG *et al.* (2009), esse tipo de erro pode ser provocado por muitas variáveis incontroláveis, essas por sua vez são parte inevitável de toda a análise.

Mesmo que seja possível identificar as fontes de incertezas, dificilmente será possível quantificá-las, pois são tão pequenas que não podem ser detectadas individualmente. Entretanto, a combinação de uma quantidade de incertezas não detectáveis produz um erro aleatório detectável. Em geral, esse tipo de erro pode ocorrer devido à leitura errada de uma escala, pois ler o instrumento diversas vezes poderá ocasionar leituras diferentes, além do erro devido ao ruído elétrico do instrumento. Esse tipo de erro afeta a precisão dos resultados e embora não seja possível compensar o erro aleatório de um resultado da medição, ele pode ser reduzido pelo aumento do número de observações e a expectativa do valor esperado é zero (GUM, 1993).

O *Erro Sistemático* ou *erro determinado*, como é conhecido, tem um valor definido. Sua causa pode ser identificada e os resultados terão a mesma ordem de grandeza para réplicas da medida realizada de forma semelhante (SKOOG *et al.*, 2009).

Da mesma forma que o erro aleatório, o erro sistemático não pode ser eliminado, pode ser reconhecido e a sua influência sobre o resultado quantificado e se for significativo em relação a precisão é importante que se faça uma correção ou aplique um fator de correção para compensar este efeito (GUM, 1993).

Para SKOOG *et al.* (2009) o erro sistemático pode ser dividido em três tipos:

1) Erros Instrumentais: instrumentos de medidas estão sujeitos a erros instrumentais sistemáticos. Esse tipo de erro pode ser causado por falha de calibração, pelo comportamento não ideal do equipamento ou pelo uso em condições inadequadas. Portanto, é desejável que se faça a calibração periódica do equipamento, pois, com o tempo ocorre a variação da resposta da maioria dos instrumentos que é resultado do desgaste, da corrosão ou da manutenção inadequada.

2) Erros de método: esse pode surgir do comportamento não ideal de sistemas físicos ou químicos. Segundo SKOOG *et al.* (2009) é o erro mais sério dentre os três tipos de erro sistemático sendo mais difícil de ser detectado e corrigido. Alguns procedimentos podem ser adotados com a finalidade de reconhecer e tentar reduzir o erro sistemático de um método analítico como: a análise de amostras padrão; análise através de um método independente daquele que está sendo estudado; determinação dos reagentes e solventes usados sem a participação do analito e; as variações do tamanho da amostra.

3) Erros pessoais: uma variedade de medidas demandam julgamentos pessoais, e isso pode variar para cada pessoa. Os julgamentos podem ser desde a estimativa da posição de um ponteiro entre duas divisões de uma escala até a cor de uma solução. Esses erros resultam da falta de cuidado ou atenção e até por limitações pessoais do analista.

O prejulgamento é uma fonte de erros pessoais, a noção preconcebida do valor verdadeiro de uma medida faz com que as leituras dos resultados se mantenham próximos desse valor, além da preferência por números pares e posição do ponteiro entre os números 0 e 5 (SKOOG *et al.*,2009).

No experimento proposto neste trabalho estão contidos erros aleatórios devido a aderência de óleo nas mangueiras e tubulações que compõe o banco de teste, o erro temporal da leitura manual da distribuição do tamanho de gotas e da fluorescência apresentados. O erro sistemático embutido no experimento é composto por erros instrumentais, devido à presença de equipamentos como o de medição da distribuição do tamanho de gota, instrumento de medição de fluorescência e equipamento para análise do teor de óleo e graxa no processo de extração química do óleo.

Para reduzir os erros de métodos durante a realização do experimento foram adotados procedimentos como o controle da temperatura local para a extração química do óleo da amostra evitando perdas de clorofórmio por vaporização, controle de limpeza do banco e dos recipientes para o armazenamento das amostras. Os erros pessoais estão presentes em todo o experimento seja no processo de amostragem, extração e quantificação. Através do conhecimento do funcionamento e comportamento do banco de teste foi possível reduzir os efeitos desse tipo de erro.

Os efeitos dos erros embutidos no experimento serão quantificados durante a análise do conjunto de resultados obtidos com o experimento.

3.1.4 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

Associado ao resultado, a incerteza de medição é um parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos ao mensurando. Mesmo que tenha feito a correção dos efeitos sistemáticos conhecidos o resultado ainda é somente uma estimativa do valor do mensurando, devido à incerteza resultada dos efeitos aleatórios e da correção imperfeita dos resultados sistemáticos (VIM, 2012).

No Guia para a expressão da Incerteza de Medição (GUM, 1993), estão listadas várias fontes possíveis de incerteza em uma medição, adotados na prática, são eles:

- a) Definição incompleta do mensurando;
- b) Realização imperfeita da definição de um mensurando;
- c) Amostra não representativa – a amostra medida pode não representar o mensurando definido;
- d) Conhecimento inadequado dos efeitos das condições ambientais na medição ou a medição imperfeita das condições ambientais;
- e) Polarização pessoal na leitura de instrumentos analógicos;
- f) Resolução ou limite de discriminação finito do instrumento;
- g) Valores inexatos dos padrões e materiais de referência de medição;
- h) Valores inexatos de constantes e outros parâmetros obtidos de fontes externas e usados no algoritmo de redução de dados;
- i) Aproximações e hipóteses incorporadas no método e procedimento de medição;
- j) Variações em observações repetidas do mensurando sob condições aparentemente idênticas (GUM, 1993).

Segundo Guia para a expressão da Incerteza de Medição (GUM, 1993), as fontes de erro não são independentes necessariamente, algumas delas podem contribuir com outra fonte. Como por exemplo, as fontes listadas de (a) até (i) podem contribuir com a fonte (j).

Um efeito sistemático pode não ser considerado na avaliação de incerteza do resultado, pois não foi reconhecido, mas certamente ele irá contribuir com o erro.

A incerteza de medição geralmente engloba muitos componentes que são agrupados em duas categorias de métodos de avaliação baseados na distribuição de probabilidade. Os componentes de incerteza resultantes de qualquer tipo são quantificados por variâncias ou desvios padrão.

A avaliação do tipo A, é aquela avaliação da incerteza de medição que pode ser estimada a partir da distribuição estatística dos valores provenientes de séries de medições podendo ser caracterizadas por desvios-padrão. Uma incerteza padrão do Tipo A é obtida de uma função densidade de probabilidade derivada de uma distribuição de frequência observada (GUM, 1993).

Na avaliação do tipo B, as componentes podem ser estimadas por essa avaliação de incerteza de medição, que podem também ser caracterizadas por desvios-padrão estimados a partir de funções de densidade de probabilidade baseadas na experiência ou em outras informações (GUM, 1993). Uma incerteza padrão do Tipo B é obtida de uma função de densidade de probabilidade assumida baseada no grau de confiança que um evento irá ocorrer, muitas vezes chamada de probabilidade subjetiva. Ambos os enfoques empregam interpretações reconhecidas de probabilidade.

3.1.5 FONTE DE ERROS DO EXPERIMENTO

O petróleo presente na água produzida é uma mistura com diferentes componentes químicos. A grande maioria dos métodos de medição não quantifica todos os componentes do óleo através da medição de uma propriedade específica da mistura, relacionando-a a uma solução de calibração onde a concentração é conhecida. Diferentes métodos medem diferentes propriedades e, portanto, podem dar respostas diferentes se não correlacionados com um método específico.

Sabendo que todas as medições estão sujeitas a erros, um valor determinado por um dado método sempre tem associado a ele uma incerteza causada pelos erros potenciais no qual o método está sujeito. Essa incerteza é quantificada através da medição de réplicas de amostras.

Todo o processo analítico é composto por três etapas: 1) Coleta de amostra da emulsão; 2) Extração do óleo a partir da amostra; 3) A quantificação do óleo extraído.

Cada um desses passos tem o seu conjunto de erros associados. Os possíveis erros nas etapas não são todos da mesma magnitude. O passo de quantificação do óleo extraído é suscetível de ser muito menos variável do que os outros dois passos. Então diferenças nos resultados quando comparado a análise de réplicas de conjuntos de amostras com o resultado de uma nova tecnologia de medição em potencial pode resultar da amostragem e erros de extração e não da diferença nos métodos.

As comparações são importantes para tentar explicar erros introduzidos pelas etapas de análise que não foram alteradas. Faz-se necessário a compreensão dos possíveis erros presentes na análise para poder evitá-los.

Na etapa de amostragem, o objetivo é obter uma porção representativa da emulsão. Ao comparar os métodos de medição de óleo, as amostras a serem comparadas devem ter a mesma composição.

Alguns fatores podem afetar a representatividade de uma amostra como: a variabilidade do fluxo de água produzida, as condições do fluxo no tubo ou recipiente que contém a amostra, a limpeza do ponto de coleta da amostra, o recipiente da amostra e a integridade da amostra. A tomada das amostras deve ser realizada em intervalos de tempo bastante próximos para evitar os efeitos da variação do teor de óleo no fluxo de água produzida devido aos mais diversos fatores.

As réplicas das amostras devem ser tomadas de forma alternada para cada método analítico por um período de amostragem de modo a permitir uma estimativa dos efeitos da concentração ao longo do tempo. Por exemplo, se o fluxo de água produzida variar muito pode introduzir uma quantidade de erro bastante significativa para uma futura comparação.

O processo de extração faz uma transferência quantitativa do óleo presente na amostra com a utilização do solvente. Fatores como a volatilidade do solvente, a quantidade de energia gasta para o processo de mistura, o tempo de agitação da amostra e a solubilidade do óleo no solvente podem afetar o processo de extração do óleo da amostra.

Para se fazer a extração do óleo da emulsão para a análise é importante considerar os seguintes pontos como:

- Adotar medidas para manutenção da temperatura da amostra devido à volatilidade apresentada por alguns solventes;
- Manter o mesmo volume para as diferentes amostras;
- Agitar amostra durante pelo menos 2 minutos a uma frequência constante.

Os erros de extração podem ser muitos significativos se não forem reconhecidos ou contabilizados.

Mesmo que dois métodos quantifiquem o mesmo mensurando pode ser difícil a comparação entre os resultados. Para o caso de métodos diferentes, é apropriado desenvolver uma correlação entre eles, a fim de compará-los. Se os métodos não medem a mesma coisa, os resultados serão enganosos e a comparação não pode ser vista como uma correlação.

No processo de quantificação é importante prestar atenção quanto a precisão relativa dessa medição em comparação com a precisão da amostragem e da extração. É importante também prestar atenção em relação a tecnologia de medição empregada, uma vez que existe uma variedade de tecnologia empregando as mais diferentes propriedades para medir óleo em água e há uma tendência dos analistas de apenas comparar a resposta do instrumento utilizado durante a quantificação.

De forma direta sabe-se que a correlação pode ser representada por um gráfico com os resultados das análises dos dois métodos diferentes. Uma vez que cada conjunto de dados estava sujeito às incertezas do processo analítico utilizado, foi necessário incluir na correlação os erros no processo de medição.

3.2 BANCO DE TESTE

Para a realização do experimento de medição da concentração de óleo em água utilizando o método da fluorescência, foi montado no Núcleo de Separadores Compactos na Unifei (NUSEC/UNIFEI), um banco de teste composto por bomba de cavidade progressiva para bombear a emulsão no banco, válvula agulha para a quebra de gota, homogeinizador de gotas, instrumento para a medição da distribuição do tamanho de gota (DTG) e o instrumento para medição por fluorescência, o fotômetro OilGuard monitor, figura 3.1:

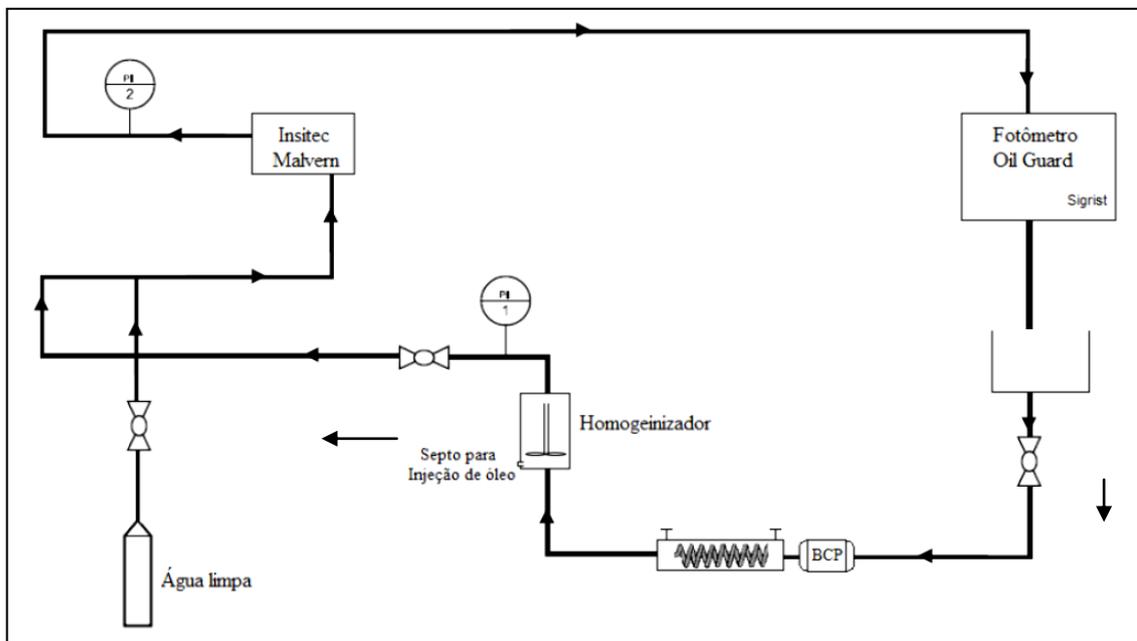


Figura 3.1: Fluxograma banco de teste.

3.2.1 BOMBA

A função da bomba de cavidade progressiva é circular a emulsão no banco de teste. Um inversor de frequência foi instalado permitindo o controle da rotação da bomba e consequentemente o controle da vazão da emulsão bombeada para o equipamento de medição por fluorescência. Foi adaptada juntamente à bomba um suporte de pvc para a entrada da emulsão que passa pelo instrumento de medição por fluorescência.

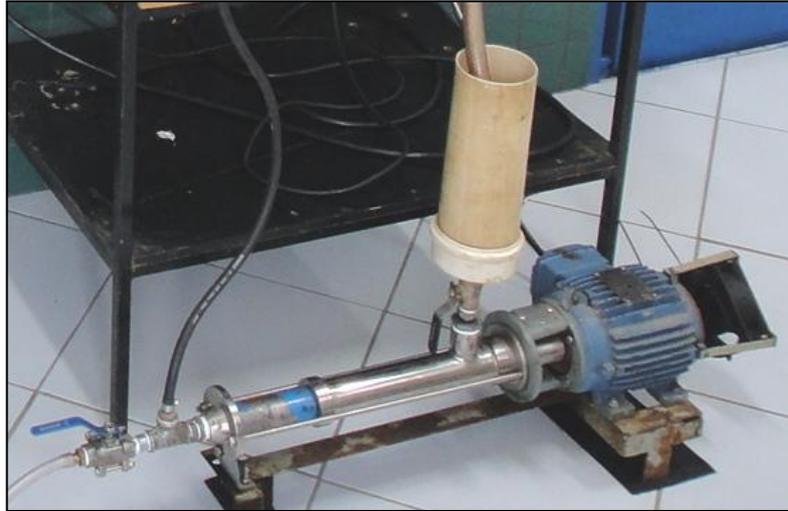


Figura 3.2: Bomba de cavidade progressiva para entrada de água.

3.2.2 VÁLVULA AGULHA

A válvula agulha com regulagem externa de queda de pressão foi instalada no banco de teste com a finalidade de diminuir o tamanho das gotas. O elemento de vedação (plug agulha) caracterizado pela sua forma cônica aguda provoca brusca mudança de direção do fluido, em função do posicionamento da sede no interior do corpo, acarretando elevada perda de carga que provoca a quebra das gotas.

Esse tipo de válvula é utilizada para fazer uma regulagem fina, em sistema de vácuo, linha de vapor, ar, óleo e líquidos em geral.

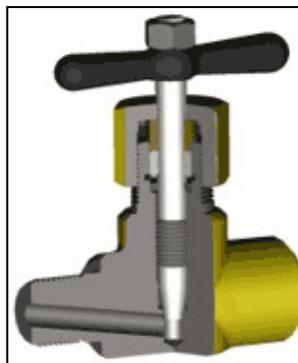


Figura 3.3: Corte da válvula agulha.

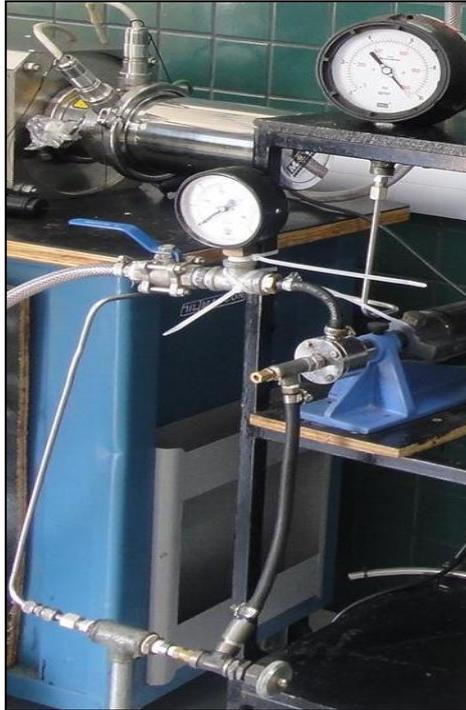


Figura 3.4: Conjunto de válvula agulha e manômetro.

3.2.3 DISPERSOR

O equipamento dispersor Ultra-Turrax T25 desenvolvido pela Ika Laboratórios foi utilizado para fazer a mistura do óleo com a água e assim homogeneizando a distribuição do tamanho de gotas da emulsão.

É um equipamento que trabalha em um fluxo de vazão entre 4,4 l/min e 11,6 l/min. A velocidade de rotação pode variar de 6.500 a 24.000 rpm dividido em 6 níveis de rotação e podendo operar a uma temperatura máxima de 180°C.

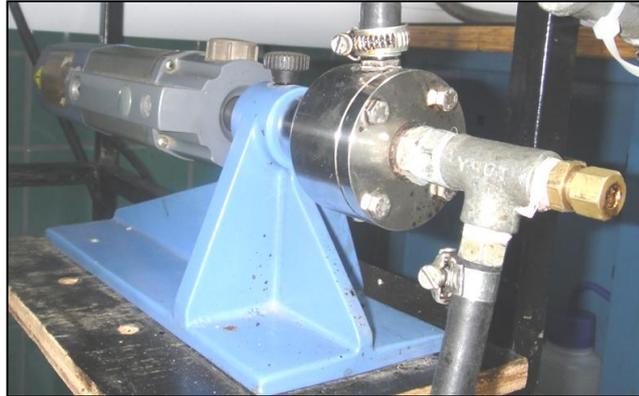


Figura 3.5: Ultraturrax.

A tabela 3.0 apresenta os valores em rpm de cada nível de rotação do Ultra-Turrax.

Tabela 3.0: Características de acordo com os níveis de rotação do homogenizador (Ika Laboratórios).

Nível	1	2	3	4	5	6
Rotação (RPM)	11.000	13.000	16.000	19.000	22.000	24.000

3.2.4 ANALISADOR DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

O analisador de tamanho de partículas utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz (*DLS - Dynamic light scattering*), onde a amostra é iluminada com um feixe de laser e a resultante da intensidade da luz dispersa produzida é dependente do tamanho das partículas. A análise das flutuações de intensidade da luz dispersa resulta em um coeficiente de difusão das partículas que é, portanto, o tamanho das partículas.

A difração do laser mede as distribuições de tamanho de partícula através da medição da variação angular da luz difundida do feixe de laser que atravessa a amostra. Pequenas partículas dispersam a luz em ângulos maiores e partículas grandes dispersam a luz em ângulos menores, conforme apresentado na figura 3.6.

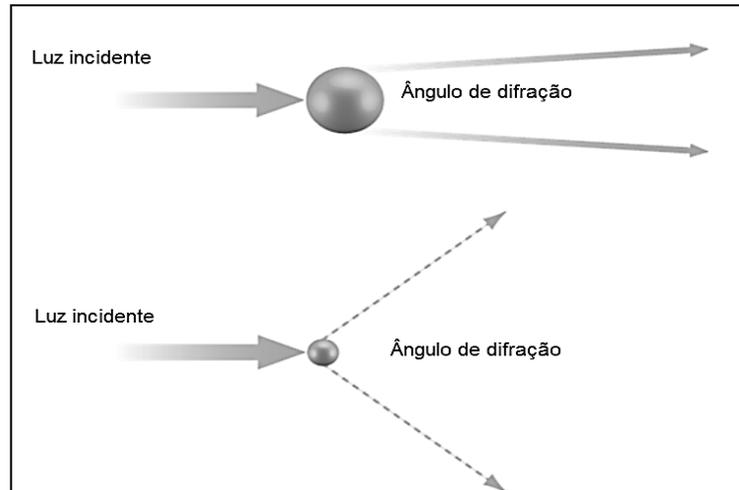


Figura 3.6: Difração do laser na gota.

O conjunto de dados da intensidade de espalhamento angular é analisado utilizando a teoria de espalhamento Mie para calcular o tamanho das partículas responsáveis pela criação do padrão de dispersão. O tamanho de partícula é relatado como um diâmetro de esfera de volume equivalente.

A precisão do equipamento é de $\pm 1\%$ para teste de DV50. O intervalo de detecção de distribuição de tamanho de gota vai de $0,1 \mu\text{m}$ a $2500 \mu\text{m}$ de acordo com a propriedade do material analisado. A reprodutibilidade é assegurada com a utilização do Software que acompanha o equipamento, este permite o controle dos parâmetros envolvidos na medição e o armazenamento em arquivos.

A figura 3.7 apresenta o analisador de partículas Insitac Malvern utilizado nos testes.



Figura 3.7: Analisador de tamanho de partícula – Insitac Malvern

3.2.5 FOTÔMETRO

É um equipamento baseado no princípio de medição de fluorescência que pode ser instalado no próprio fluxo de processo, permitindo a medição contínua e online da concentração de petróleo em água. É o objeto de estudo deste trabalho.

O fotômetro OilGuard Monitor da fabricante Sigrist utiliza um sistema de queda livre e de célula de fluxo livre, permitindo a medição dinâmica da emulsão e evitando o contato do fluxo da amostra com as janelas de medição, reduzindo os erros causados por depósito de óleo nas paredes do equipamento não necessitando de pausa para limpeza e manutenção. O intervalo de vazão no equipamento é de 5 a 7 litros/ minuto.

O método de medição utilizado é o de feixe duplo, onde uma fonte de luz ultravioleta ilumina alternadamente a emulsão e um padrão de referência. A quantidade de fluorescência irradiada pela amostra e pela referência é identificada por um detector e comparadas, isso permite a compensação de possíveis erros de medição provocados por efeitos como o envelhecimento da fonte de luz, mudança de temperatura entre outros.

A intensidade da fluorescência depende de constituintes aromáticos presentes no óleo. Cada tipo de óleo tem a sua própria impressão interferindo diretamente na faixa de detecção do equipamento que pode variar de 0 a 1000 partes por milhão (ppm).

Os valores de incerteza de resolução e reprodutibilidade do equipamento foram obtidos a partir da medição de sulfato de quinina em água resultando em $\pm 5\%$ de resolução e $\pm 2\%$ de reprodutibilidade. A figura 3.8 apresenta o fotômetro OilGuard juntamente com o monitor de controle.



Figura 3.8: Fotômetro OilGuard. (SIGRIST, 2012).

3.2.6 ESPECTROFOTÔMETRO

Para a detecção da concentração de óleo em água utilizando o método de extração química com triclorometano (clorofórmio), foi utilizado um espectrofotômetro portátil. Utilizando modos de operação de transmitância (%), absorbância de luz e concentração o espectrofotômetro DR 2800 da fabricante Hatch Company (figura 3.9), analisa na faixa do visível com comprimento de onda de 340 – 900 nm, precisão de $\pm 1,5$ nm e resolução de 1 nm.

O sistema óptico é composto por um feixe de split, a precisão fotométrica é de 5 mAbs no intervalo de 0,0 a 0,5 Abs e de 1% no intervalo de 0,50 a 2,0 Abs.



Figura 3.9: Espectrofotômetro DR2800. (Hatch).

Listados todos os equipamentos utilizados no experimento, a figura 3.10 apresenta o banco de teste na sua configuração final.



Figura 3.10: Banco de geração de emulsão e teste de fluorescência.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Toda medição tem o objetivo de determinar o valor de um mensurando, isto é, o valor de uma quantidade particular a ser medida. Uma medição então começa com uma especificação aproximada do mensurando, o método de medição e o procedimento de medição.

De modo geral, o resultado de uma medição é uma aproximação ou uma estimativa do valor do mensurando, portanto, para que o resultado do mensurando seja apresentado de forma completa ele deve ser acompanhado por uma expressão da incerteza dessa estimativa.

Em muitos casos, o resultado de uma medição é determinado a partir de observações sob condições de repetibilidade.

Vários fatores podem afetar o resultado e este apresentar variações em caso de observações repetidas, isso se deve a quantidade de influência que pode afetar o resultado da medição.

Quantificar a eficiência do método da fluorescência não é das tarefas mais fáceis, existe uma quantidade de variáveis envolvidas que podem interferir significativamente no comportamento da emulsão e consequentemente nos resultados do mensurando.

Sabendo que o objetivo do experimento é explorar quantitativamente e qualitativamente o método de medição por fluorescência, faz-se necessário estabelecer um critério para a validação dos resultados obtidos com a técnica. Uma maneira é a comparação dos resultados obtidos da medição pela técnica de fluorescência com os resultados obtidos por outro método largamente testado e utilizado.

Para uma comparação dos resultados obtidos da medição por fluorescência e outro método de análise, no instante em que foi adquirido o valor da fluorescência foi retirada uma amostra da emulsão com o objetivo de realizar a análise da concentração de óleo em água utilizando o método de medição por absorção com extração química por triclorometano (clorofórmio).

Com os resultados das duas análises espera-se fazer uma comparação dos resultados obtidos com o método de medição de concentração por fluorescência com os resultados obtidos pelo método de extração química com triclorometano.

O fluxograma abaixo apresenta a sequência de etapas adotadas no laboratório para que no término do experimento seja possível fazer a comparação dos resultados da concentração O/W obtidos pelos dois métodos.

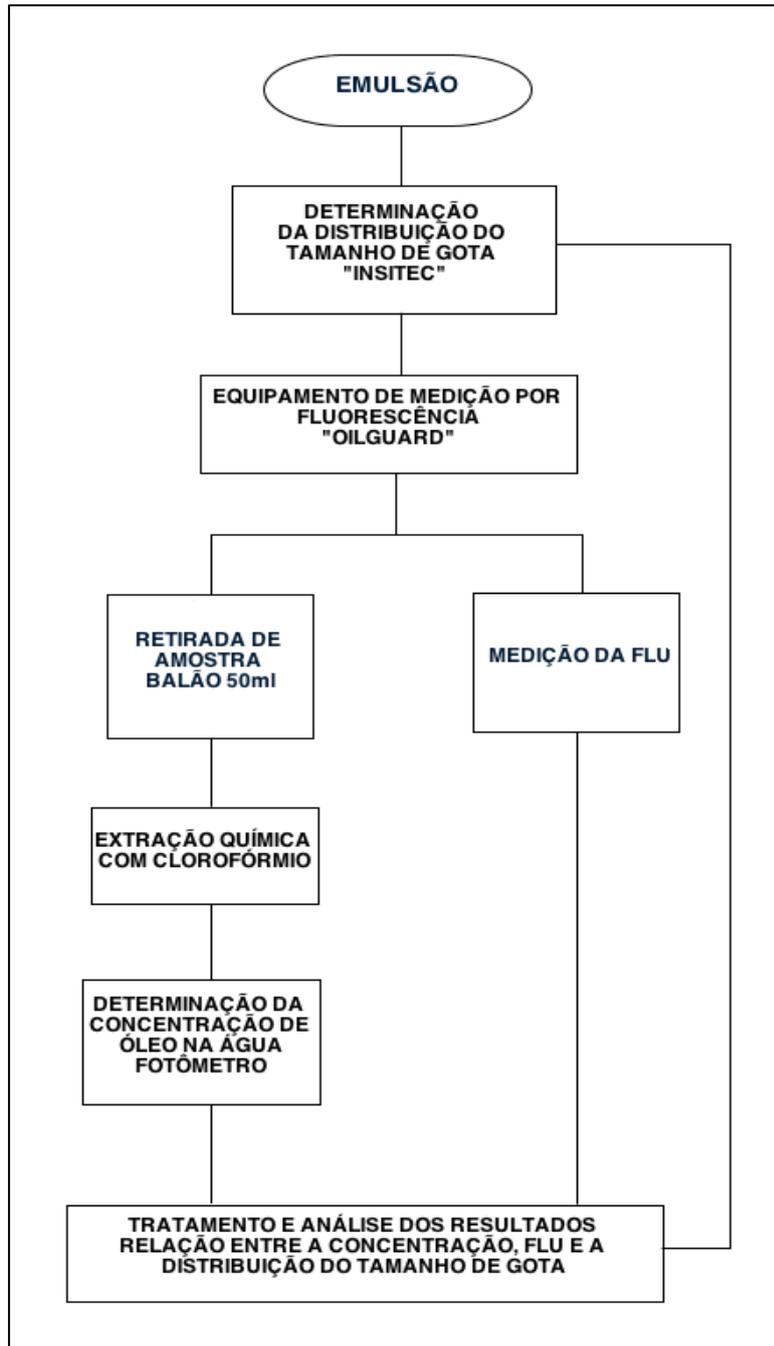


Figura 3.11: Fluxograma de teste.

A seguir será descrito cada etapa adotada com os respectivos equipamentos utilizados na realização do experimento.

ETAPA 1: Geração da emulsão

O primeiro passo do experimento foi a geração da emulsão O/W. Para isso montou-se no Núcleo de Separadores Compactos (NUSEC/UNIFEI) um banco de teste

composto por bomba, dispersor de gotas, equipamento para medição da distribuição do tamanho de gota e o equipamento de medição de concentração por fluorescência “OilGuard”, conforme a figura 3.8 apresentada no item banco de teste.

A emulsão foi gerada no próprio banco de teste. Primeiramente foi adicionado um volume de água conhecido (cinco litros). Iniciada a circulação dessa água no banco foi adicionado o óleo através de um septo localizado no dispersor de gotas. A quantidade de óleo injetado foi quantificado em uma micro seringa. A mistura água e óleo passou pelo dispersor e seguiu para o equipamento de medição da distribuição do tamanho de gota e em seguida para o fotômetro.

A relação entre a frequência de rotação e a distribuição do tamanho de gota é inversamente proporcional, sendo assim, quanto maior a frequência de rotação do dispersor mais energia é oferecida ao sistema e menor é a gota gerada. Como intuito de obter gotas cada vez menores foi instalada no banco a válvula agulha, que conforme ela era fechada provocava uma perda de carga favorecendo a quebra de gotas.

Como a emulsão estava circulando em um circuito fechado, foi necessário um acompanhamento da temperatura, uma vez que a passagem da emulsão pela válvula e pelo dispersor favorecia o ganho de energia, aumentando a temperatura e conseqüentemente a coalescência das gotas.

Durante os testes verificou-se a necessidade de aguardar um tempo, de 5 a 10 minutos, para a estabilização do banco a fim de obter uma maior homogeneidade na emulsão e diminuir as variações nos valores de fluorescência indicados no fotômetro.

ETAPA 2: Medição da distribuição do tamanho de gota

Uma vez estabilizado o banco de teste, ou seja, os equipamentos estão funcionando adequadamente era o momento de iniciar a coleta de dados.

Através do software do analisador foi possível acompanhar em tempo real a medição da distribuição de tamanho de partículas e programar a coleta de amostra da emulsão.

Determinada a distribuição do tamanho de gota o teste iniciou-se a próxima etapa que foi a medição da fluorescência.

ETAPA 3: Medição pelo equipamento de fluorescência

O equipamento utilizado para a medição da quantidade de óleo presente na emulsão utilizando o método da fluorescência foi o fotômetro OilGuard Monitor (figura 3.8) conforme foi descrito no item 3.2.5. A emulsão passou continuamente pelo fotômetro sem a necessidade de interromper o teste para limpeza e manutenção, pois, não havia contato da emulsão com a parte óptica do instrumento.

A faixa de vazão de trabalho do fotômetro estava entre 5,0 l/min e 7,0 l/min. Testes iniciais com o equipamento mostraram que para esse experimento os resultados de FLU observados no monitor sofreram pouca variação para uma vazão de 5,5 l/min. Os resultados de fluorescência foram apresentados no painel de controle do equipamento permitindo o acompanhamento em tempo real.

ETAPA 4: Retirada de amostra para a análise química

Simultaneamente à observação dos valores da distribuição de tamanho de gota pelo equipamento Insittec Malvern e a fluorescência no OilGuard foi retirada uma amostra da emulsão em um balão volumétrico, conforme é mostrado na figura 3.12.



Figura 3.12: Amostras da emulsão de O/W.

A extração de óleo da emulsão foi realizada com a utilização de triclorometano (CHCl_3) misturado na amostra da emulsão. Por meio de ligações químicas o CHCl_3 dissolveu-se o óleo separando-o da água (figura 3.13).



Figura 3.13: Amostra com triclorometano durante a fase de extração do óleo.

Como a densidade do triclorometano é maior que a densidade da água, por diferença de densidade ele arrasta o óleo para a parte inferior do balão de decantação, figura 3.14, possibilitando a sua coleta na sequência.

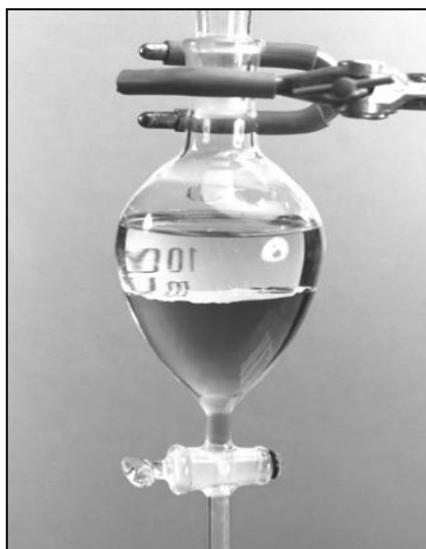


Figura 3.14: Balão de decantação.

O procedimento de retirada da amostra para a análise química, permitiu a retirada do óleo para a quantificação da sua concentração, conforme apresentado na figura 3.15.



Figura 3.15: Óleo extraído de emulsões com diferentes concentrações. (A diferença de coloração se deve a variação de concentração de cada balão).

A amostra de óleo dissolvido no triclorometano foi colocada no recipiente para a análise de concentração no espectrofotômetro calibrado a partir de uma amostra de triclorometano puro e uma amostra com concentração conhecida. O resultado da concentração, em mg/l, de óleo em água foi dado pela diferença da absorção de luz pela amostra de óleo e do triclorometano utilizando a lei de Lambert Beer.

Essa sequência de etapa apresentada foi repetida para cada alteração da configuração do banco de teste, seja a alteração da quantidade de óleo injetado no banco e consequentemente alterando a concentração de O/W ou a mudança da distribuição do tamanho de gota.

4.0 ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Assim como já foi descrito no item procedimento experimental a primeira verificação do experimento foi a distribuição do tamanho de gota da emulsão produzida com o auxílio do dispersor de gotas e pela perda de carga provocada pela válvula supressora. Durante o experimento procurou-se obter três faixas de tamanho de DTG de 20 μ m, 10 μ m e 5 μ m.

Os valores da DTG quantificados pelo analisador de partículas foram fornecidos pelo software (figura 4.1) que acompanha o instrumento. Por meio deste, os dados foram armazenados possibilitando a análise posterior. O resultado fornecido pelo analisador de partículas, é uma medida estatística do valor da DTG. O gráfico permitiu o acompanhamento em tempo real da variação de diversas distribuições de tamanho de gota, concentração entre outros.

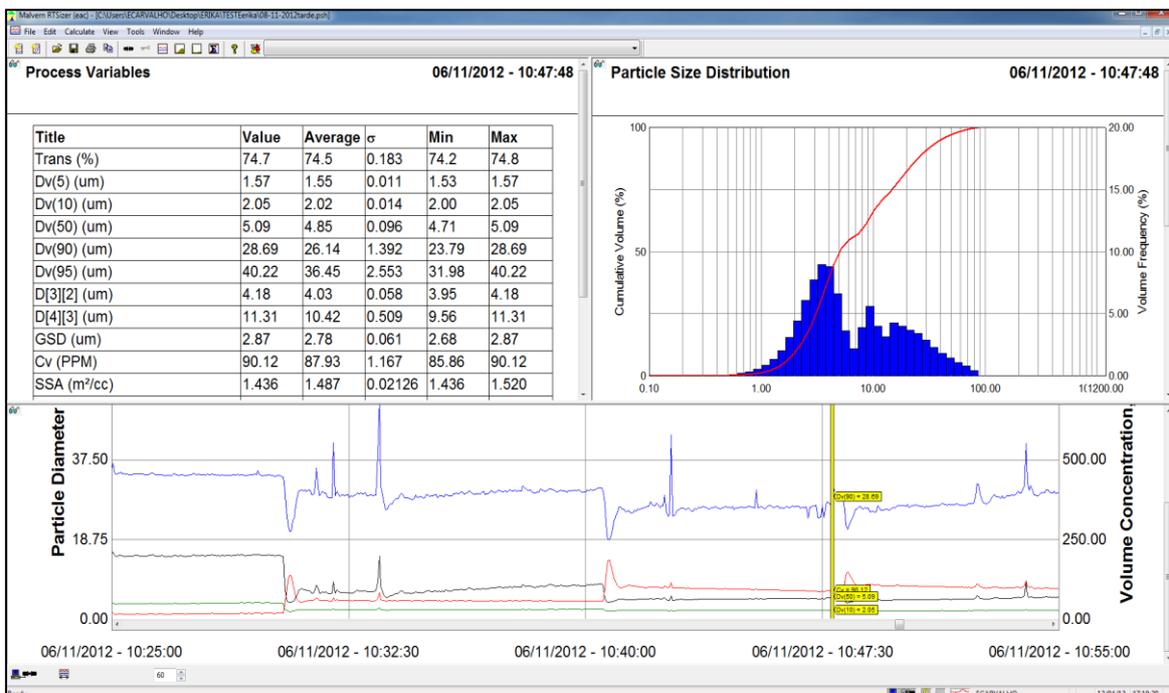


Figura 4.1: Tela de acompanhamento da medição da distribuição de gota.

Foram quantificadas as DTG's de Dv50, D[3,2] e D[4,3]. A tabela abaixo apresenta os resultados das três diferentes distribuições de tamanho de gota obtidas a partir do cálculo da média aritmética de uma sequência de dados adquiridos durante o experimento. O erro apresentado é a soma do erro intrínseco do instrumento (1%) e o limite de erro estatístico da leitura que foi quantificado a partir a análise estatística da DTG de cada teste.

Tabela 2: Resultado da Distribuição de Tamanho de gota para o tamanho aproximado de 20 μm

TESTE	MÉDIA DE DTG (μm)		
	DV(50)	D[3,2]	D[4,3]
1	20,727 \pm 0,563	14,827 \pm 0,276	25,897 \pm 0,594
2	21,588 \pm 0,833	15,582 \pm 0,430	27,858 \pm 0,892
3	19,623 \pm 1,007	13,102 \pm 0,647	26,100 \pm 2,009

Tabela 3: Resultado da Distribuição de Tamanho de gota para o tamanho aproximado de 10 μm .

TESTE	MÉDIA DE DTG (μm)		
	DV(50)	D[3,2]	D[4,3]
1	9,778 \pm 0,507	5,403 \pm 0,172	16,335 \pm 0,508
2	9,105 \pm 0,214	5,302 \pm 0,081	14,302 \pm 0,541
3	9,985 \pm 0,459	5,637 \pm 0,260	16,168 \pm 0,804

Tabela 4: Resultado da Distribuição de Tamanho de gota para o tamanho aproximado de 5 μm .

TESTE	MÉDIA DE DTG (μm)		
	DV(50)	D[3,2]	D[4,3]
1	4,725 \pm 0,321	3,932 \pm 0,167	11,833 \pm 1,295
2	4,215 \pm 0,251	3,560 \pm 0,178	9,033 \pm 0,601
3	5,033 \pm 0,529	4,008 \pm 0,217	10,875 \pm 0,845

Com os equipamentos montados em série no banco de teste, a verificação da fluorescência pôde ser realizada simultaneamente com a verificação da DTG. Esse arranjo possibilitou a constatação de que uma pequena variação na DTG é capaz de provocar modificação nos valores de fluorescência observados no painel de controle do equipamento.

Os testes forneceram uma quantidade significativa de resultados de DTG, fluorescência e concentração de óleo em água. Portanto, foi realizado um tratamento dos

dados como forma de remover os valores atípicos e obter uma sequência com resultados expressivos do experimento.

Nas tabelas abaixo são apresentados os valores de fluorescência (FLU) e concentração de óleo em água em mg/kg determinado pelo teste de extração química, também denominado de TOG. Vale ressaltar que a denominação classe refere-se a concentração teórica, ou seja, a concentração estimada inicialmente para quantificar a quantidade de óleo a ser injetada no banco de teste de acordo com tabela no apêndice A.

Tabela 5: Resultado da FLU e concentração de óleo em mg/kg para tamanho de gota aproximado de 20 μm .

Classe	FLU	Concentração de óleo (mg/kg)
1	0,41	4,24
2	0,28	23,48
3	0,60	48,24
4	0,74	60,72
5	0,88	76,94
6	1,04	100,23
7	1,16	114,22
1	0,43	6,11
2	0,41	32,04
3	0,65	55,08
4	0,78	75,03
5	0,94	100,77
6	1,10	130,60
7	1,22	155,07
1	0,45	5,05
2	0,32	19,95
3	0,59	36,14
4	0,65	42,79
5	0,77	58,83
6	0,91	80,38
7	1,04	102,08

Tabela 6: Resultado da FLU e concentração de óleo em mg/kg para tamanho de gota aproximado de 10 µm.

Classe	FLU	Concentração de óleo (mg/kg)
1	0,72	11,93
2	1,04	26,41
3	2,15	46,76
4	2,59	56,70
5	3,16	72,35
6	3,17	77,47
7	3,73	87,22
1	0,64	7,68
2	1,07	25,52
3	1,68	36,20
4	2,08	49,91
5	2,84	74,64
6	2,75	77,26
7	3,24	96,35
1	0,545	4,15
2	0,86	21,66
3	1,75	41,94
4	2,01	50,86
5	3,21	85,38
6	3,43	89,96
7	3,56	96,89

Tabela 7: Resultado da FLU e concentração de óleo em mg/kg para tamanho de gota aproximado de 5 µm.

Classe	FLU	Concentração de óleo(mg/kg)
1	0,52	8,81
2	1,76	42,34
3	2,80	64,74
4	3,49	85,68
5	4,02	97,19
6	4,30	97,65
7	4,61	106,99
1	0,61	5,62
2	1,46	25,16
3	2,76	42,66
4	3,18	50,19
5	3,90	78,37
6	4,19	86,04
7	4,75	102,19
1	0,83	10,37
2	1,40	35,67
3	2,61	58,91
4	2,82	63,31
5	4,04	88,49
6	4,34	98,64
7	4,24	102,20

Os dados apresentados nas tabelas podem ser representados na forma de gráfico do comportamento da fluorescência e da concentração de óleo em água, apresentando um comportamento linear crescente em que as medidas de fluorescência são diretamente proporcionais a quantidade de hidrocarboneto presente na água.

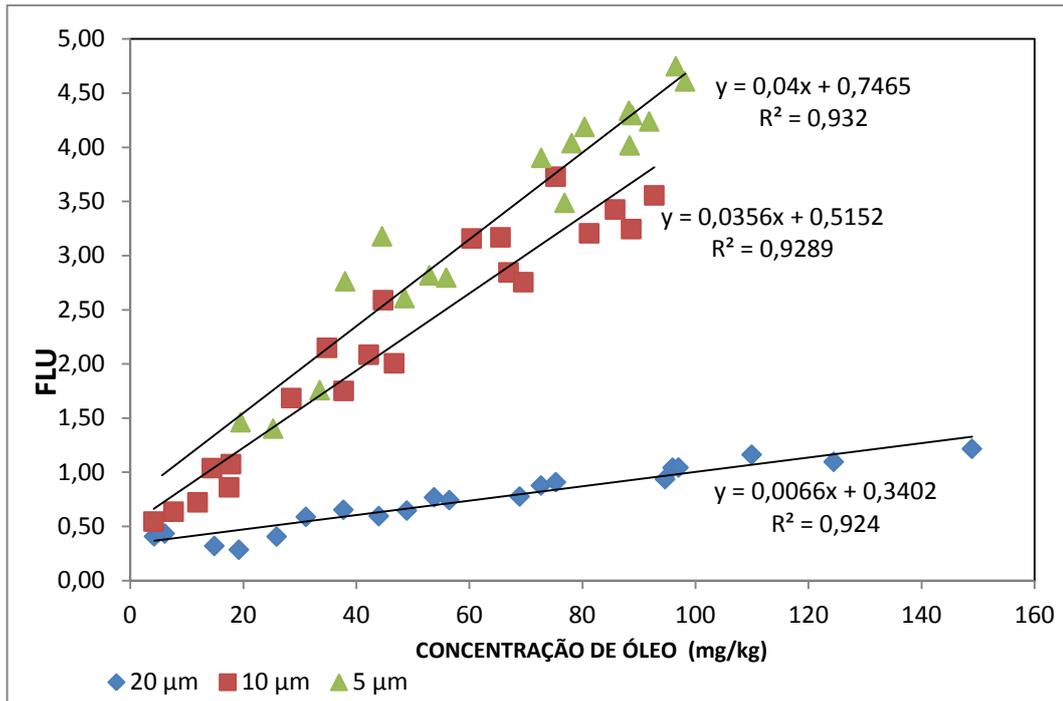


Gráfico 1: Comportamento da fluorescência (FLU) e da concentração de óleo para cada grupo de distribuição de tamanho de gota.

Os dados foram divididos por faixa de distribuição de tamanho de gota e o ajuste linear foi superior a 90% sendo bastante satisfatório.

Utilizando a estatística como uma poderosa ferramenta para descrever dados, realizar inferências, auxiliar na tomada de decisões e na melhoria de processos e produtos, iniciou-se uma análise criteriosa dos resultados apresentados e a interferência das variáveis no decorrer do experimento.

Com base na teoria descrita na revisão da literatura que afirma que a fluorescência é proporcional a quantidade de hidrocarboneto presente na amostra. A primeira verificação foi a existência da relação da fluorescência com a quantidade de óleo presente na emulsão.

As tabelas 8, 9 e 10 apresentam para cada grupo de DTG a relação da fluorescência e a concentração de óleo presente na água.

Tabela 8: ANOVA da relação entre a fluorescência e a concentração de óleo dado pelo TOG.

FONTE	DF²	SS³	MS⁴	F⁵	P⁶
Concentração óleo	7	62,54	8,93	8,89	0,000
Erro	55	55,29	1,01		
Total	62	117,83			

A segunda hipótese foi a relação da distribuição do tamanho de gota (DTG) com a medição da fluorescência.

Tabela 9: ANOVA da relação entre a fluorescência e a distribuição do tamanho de gota (DTG).

FONTE	DF	SS	MS	F	P
Grupo DTG	2	54,85	27,42	26,13	0,000
Erro	60	62,98	1,05		
Total	62	117,83			

Observando-se os *P-Value* nas tabelas 8 e 9 constata-se que o fator Concentração de óleo e o fator Grupo DTG eram estatisticamente significativos para a medição da fluorescência, ou seja, há uma relação direta entre os valores de fluorescência mensurados pelo fotômetro com os fatores citados.

Verifica-se também a relação dos resultados de TOG obtidos pela extração química com o Grupo DTG, tabela 10.

² do inglês *Degrees of Freedom*, apresenta a quantidade de valores independentes que podem variar.

³ termo em inglês *Sum of Squares*, representa a soma dos quadrados indicando a variação de cada conjunto de dados.

⁴ *Mean Square* representa a variância da amostra.

⁵ Fator crítico que estabelece a relação entre dois mensurandos independentes, ajuda indicar um efeito significativo.

⁶ *P-value* é o valor de probabilidade utilizado para sintetizar um teste de hipóteses.

Tabela 10: ANOVA da relação entre a concentração de óleo (mg/kg) e o grupo de DTG.

FONTE	DF	SS	MS	F	P
Grupo DTG	2	1039	519	0,44	0,649
Erro	60	71468	1191		
Total	62	72506			

Na tabela 10 a variação dos dados foi bastante significativa (1039). Verifica-se também que o *P-Value* igual a 0,649 é maior que o nível de significância⁷ estabelecido (0,05), o que mostra que o fator Grupo DTG não é estatisticamente significativo para o processo de determinação da concentração de óleo em água (mg/kg) realizada pelo TOG .

A sequência abaixo apresenta a distribuição gráfica para cada Grupo de DTG, os valores de concentração de óleo em água determinada pelo TOG, a fluorescência detectada pelo fotômetro e o respectivo desvio. Para essa relação foi determinado um intervalo de confiança (CI) e um intervalo de previsão (PI) de 95%. Cada gráfico apresenta a equação de regressão que descreve a relação entre a Fluorescência (FLU) e a concentração de óleo (mg/kg) para os grupos de DTG determinados.

⁷ Nível de significância é a probabilidade de cometer um erro tipo I.

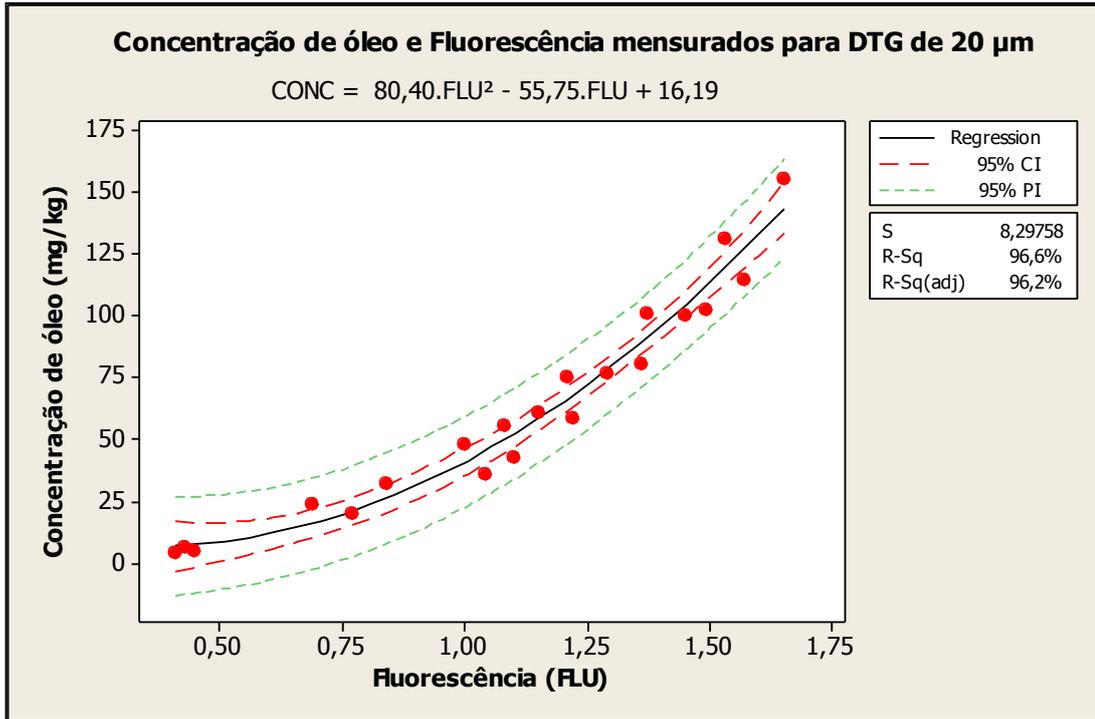


Gráfico 2: Concentração de óleo em água determinada pelo TOG e a fluorescência detectada pelo fotômetro com DTG de 20µm.

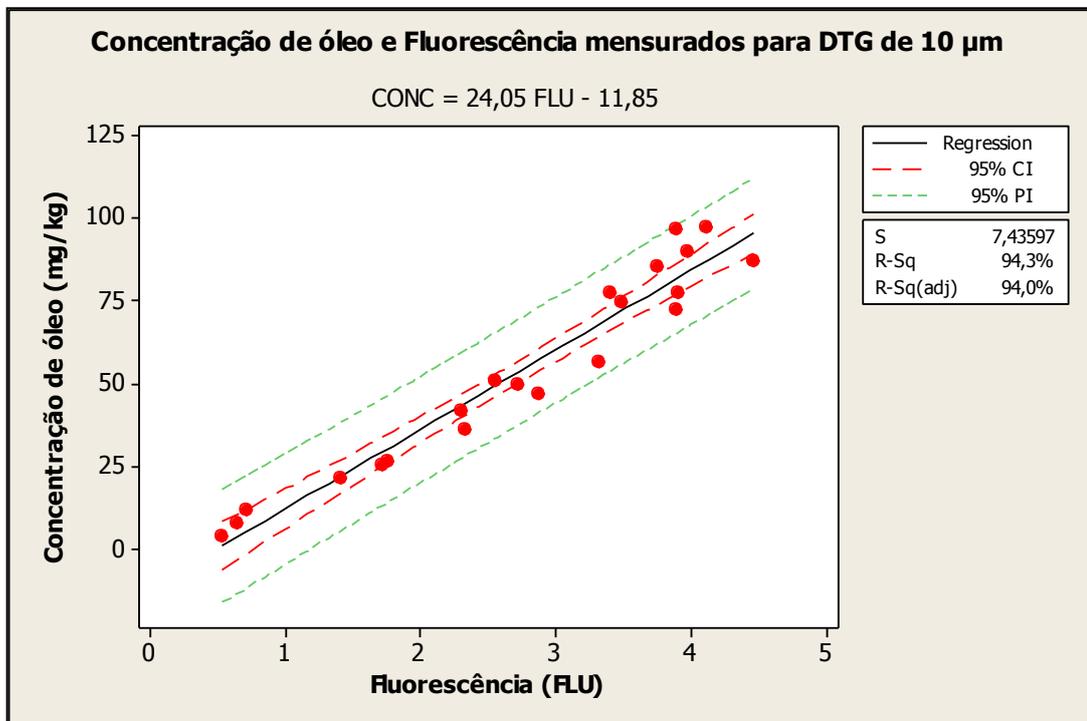


Gráfico 3: Concentração de óleo em água determinada pelo TOG e a fluorescência detectada pelo fotômetro com DTG de 10µm.

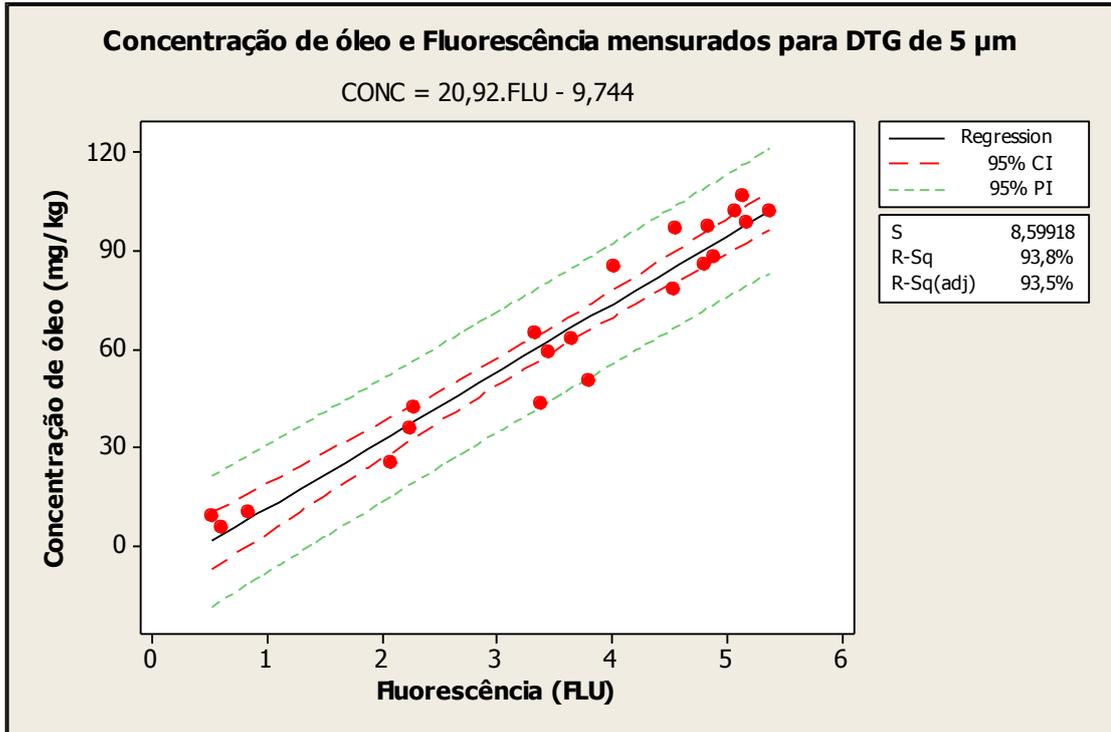


Gráfico 4: Concentração de óleo em água determinada pelo TOG e a fluorescência detectada pelo fotômetro com DTG de 5µm.

Os gráficos 2, 3 e 4 evidenciam a teoria da proporcionalidade entre a fluorescência e a quantidade de hidrocarbonetos na emulsão O/W. Eles mostram a relação direta entre a Fluorescência (FLU) e a concentração de óleo (mg/kg), portanto, quanto maior a fluorescência maior é o valor da concentração de óleo na água para uma dada DTG.

Os modelos apresentam uma porcentagem significativa de ajuste à linha de regressão. Para a DTG 20µm foi utilizada a regressão quadrática, onde o ajuste dos dados ao modelo foi melhor (96,6%), para DTG 10 µm o ajuste foi linear com 94,3. O que possui o menor ajuste foi para DTG 5 µm (93,8%). Entretanto foi um resultando bastante expressivo por se tratar de um experimento em que existe uma quantidade significativa de erros envolvidos. No entanto, para cada regressão foi criado o gráfico dos resíduos.

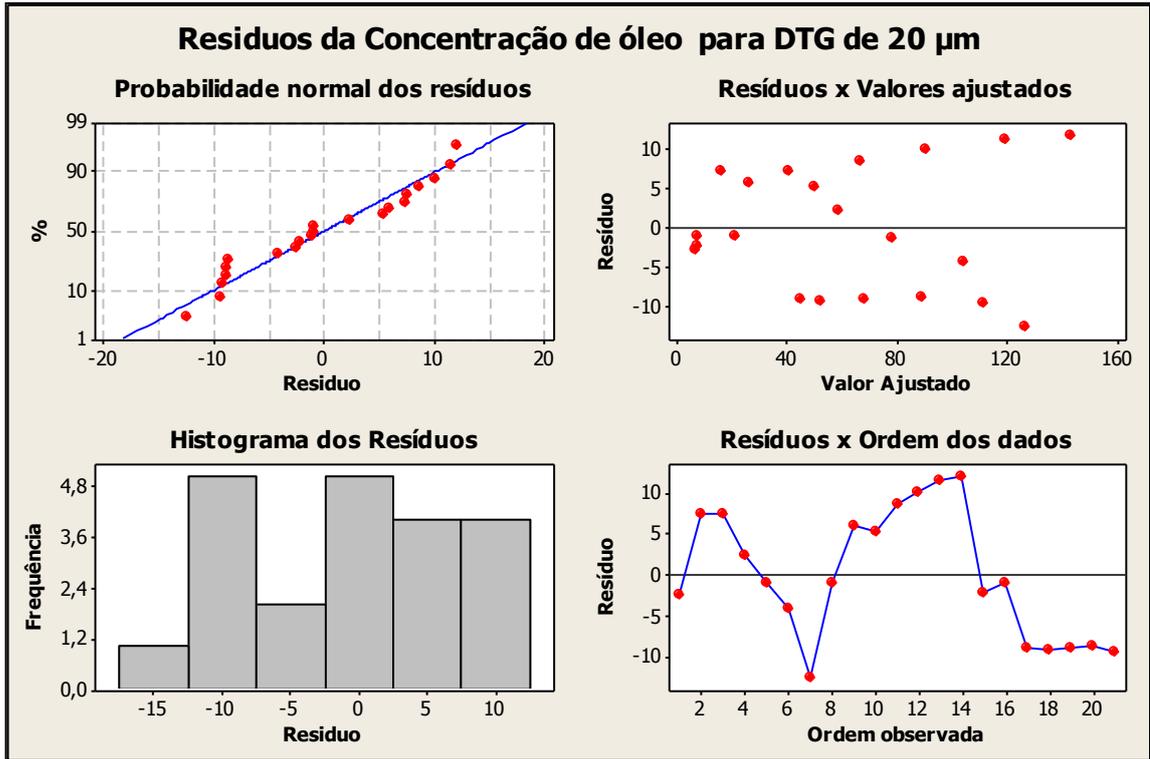


Gráfico 5: Resíduos da análise de regressão para DTG 20 µm.

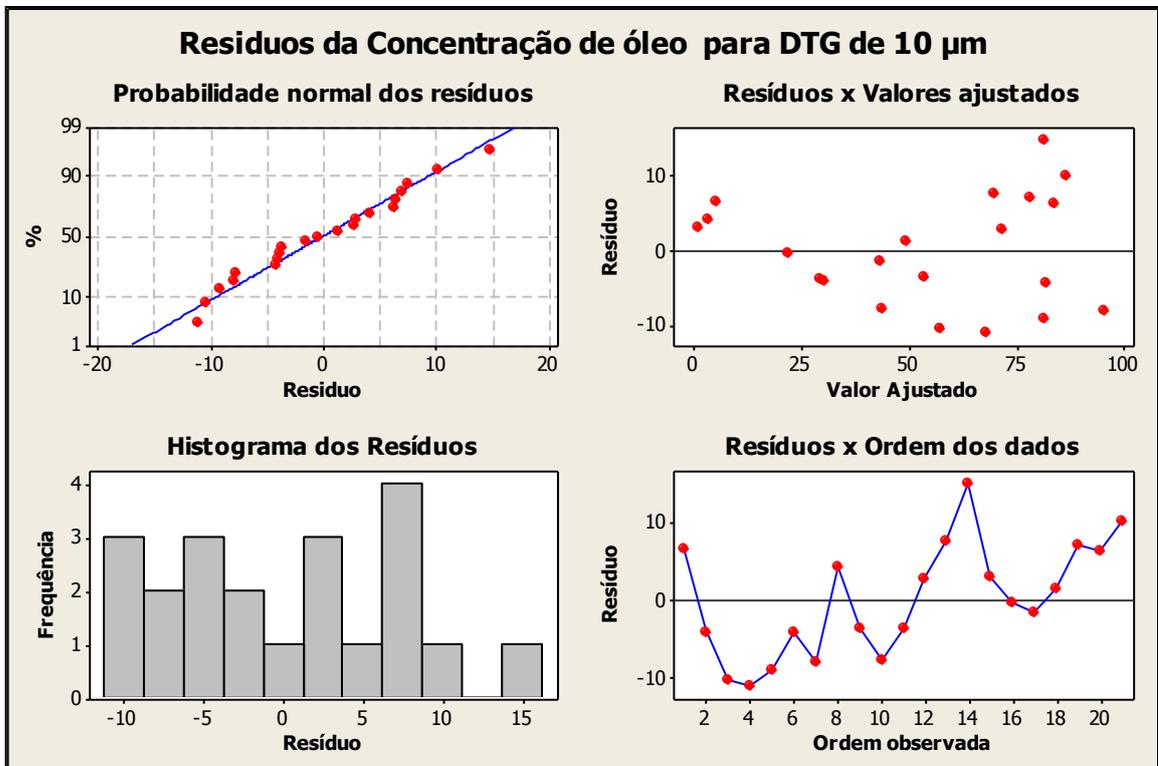


Gráfico 6: Resíduos da análise de regressão para DTG 10 µm.

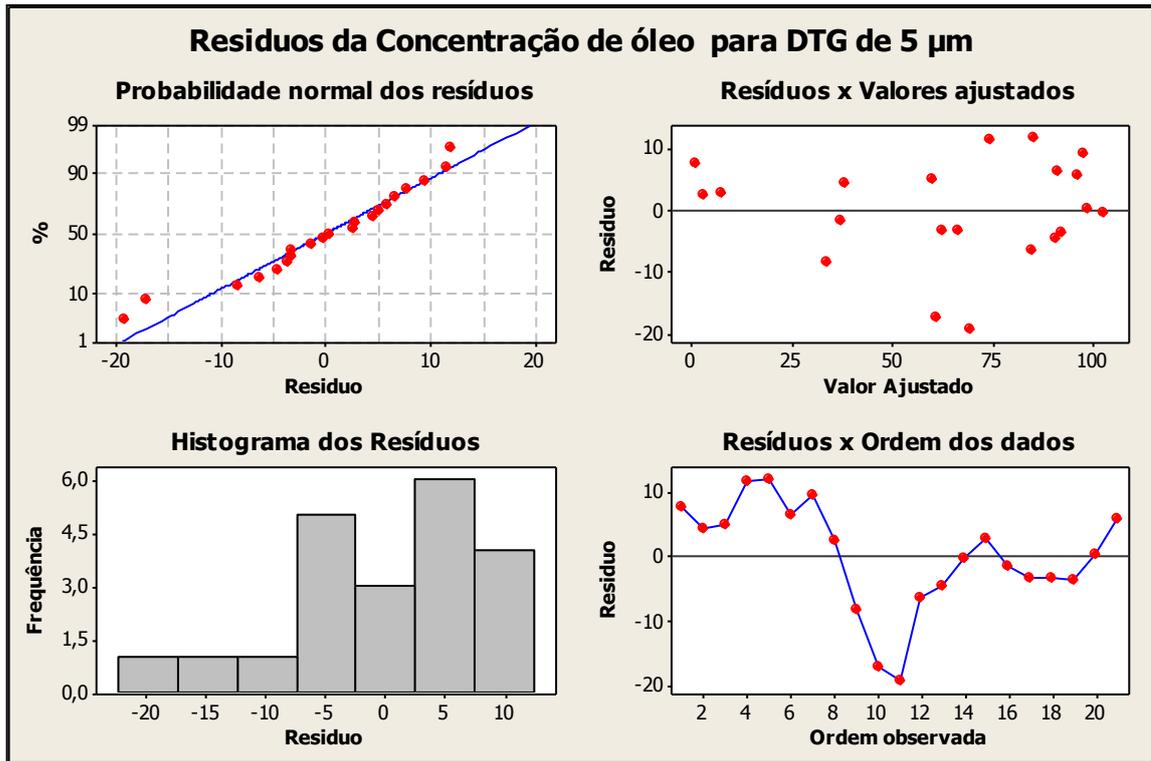


Gráfico 7: Resíduos da análise de regressão para DTG 5 µm.

Os gráficos dos resíduos mostram que os eventos para determinação da concentração ainda são aleatórios e os resíduos não são normalmente distribuídos

Cada gráfico também apresenta a sua equação de tendência. Assim, de acordo com cada grupo de DTG e a partir dos valores de Fluorescência determinados pelo fotômetro é possível estimar o valor da concentração de óleo em água (denominada de Concentração Calculada). Assim, foi realizado um estudo de Linearidade e de Tendência de Erro Sistemático (*Gage Linearity e Bias Study*), primeiramente para a concentração calculada independente do grupo de DTG (gráfico 8).

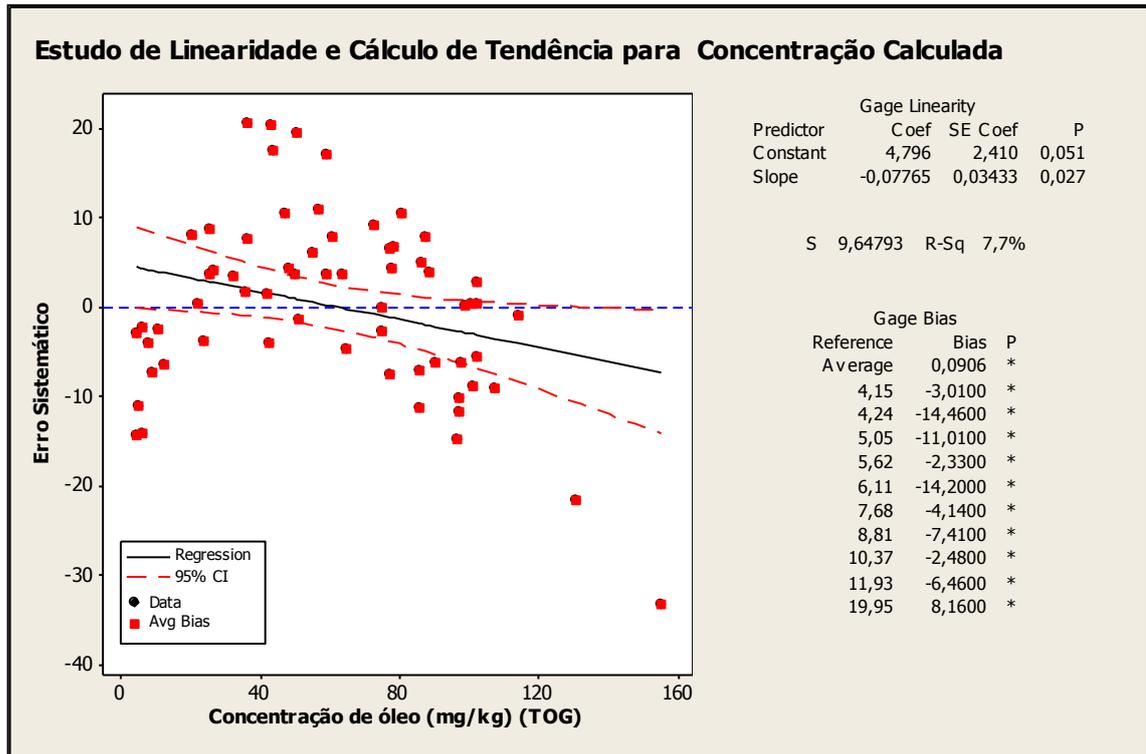


Gráfico 8: Estudo de Linearidade e de Erro Sistemático para DTG geral.

O gráfico 8 apresenta uma linearidade de 7,7%, isso mostra que quanto maior o número de pontos observados menor foi o desvio médio. O erro sistemático médio foi de 9%, com valores específicos distribuídos para cada ponto.

Considerando que a DTG é um fator que influencia no estudo de Linearidade e de Tendência de Erro Sistemático, as análises para os grupos de DTG 20 μ m, 10 μ m e 5 μ m foram repetidas independentemente (gráficos 9, 10 e 11).

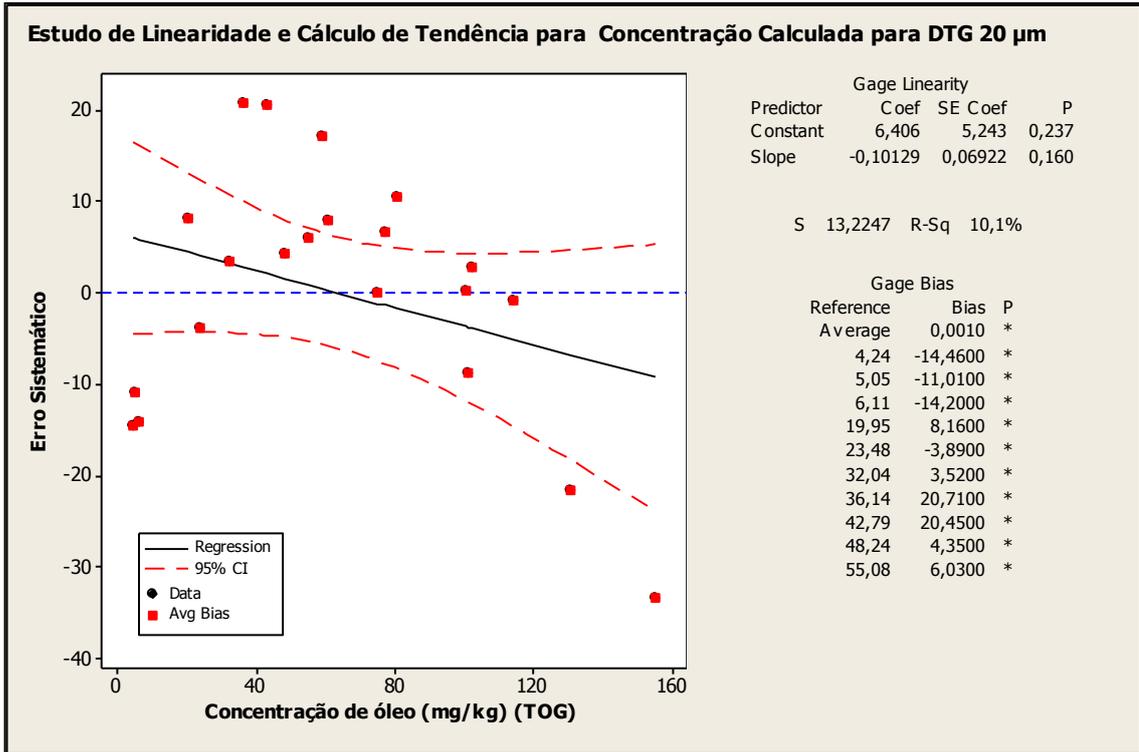


Gráfico 9: Estudo de Linearidade e de Erro Sistemático para DTG 20µm.

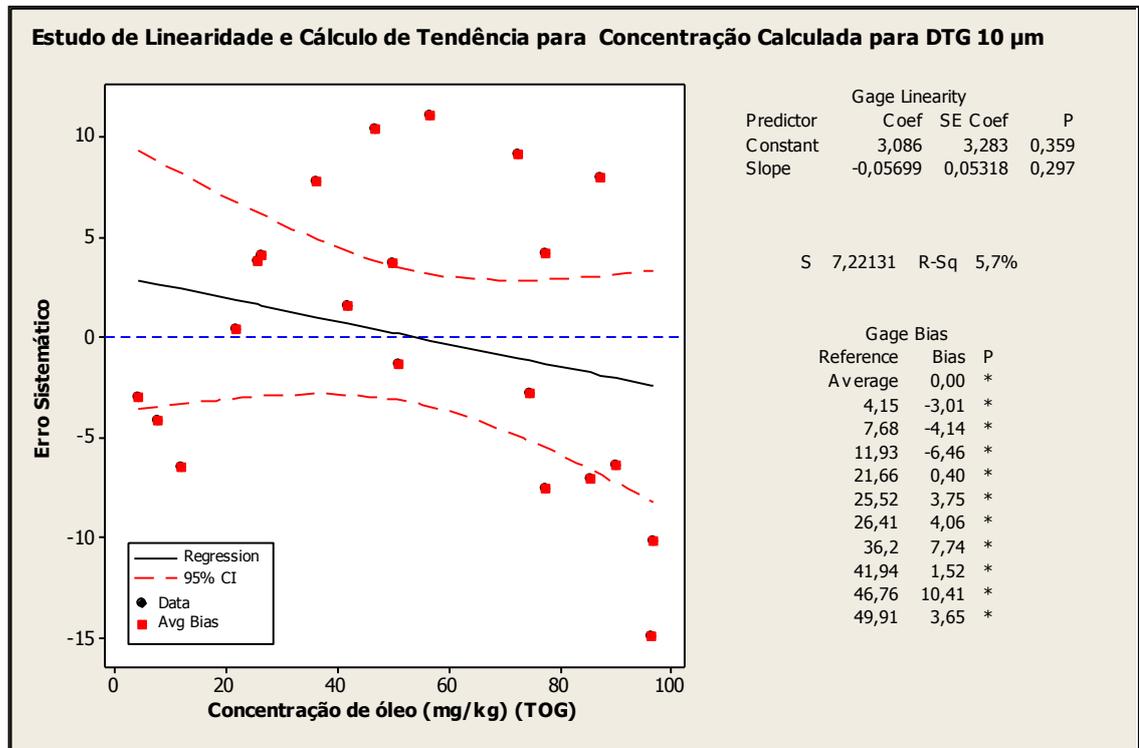


Gráfico 10: Estudo de Linearidade e de Erro Sistemático para DTG 10µm.

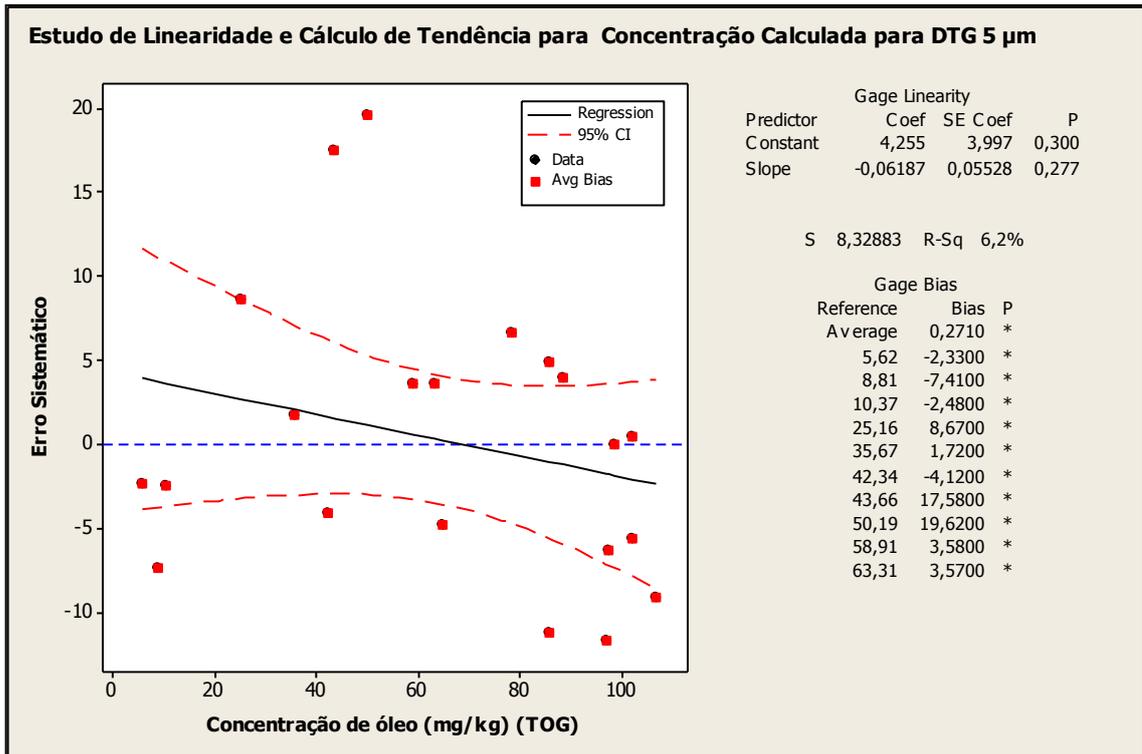


Gráfico 11: Estudo de Linearidade e de Erro Sistemático para DTG 5µm.

Dos gráficos 9, 10 e 11 pode-se verificar que a tendência foi negativa indicando que os valores da concentração calculada foram subestimados. O processo apresenta maior variação no gráfico de DTG 20µm (10,1%) e menor no gráfico de DTG 10 µm, (5,7%).

O coeficiente de linearidade (COEF) e o erro sistemático (Average) são respectivamente 0,1012 e 0,0010 para DTG 20µm, 0,0569 e 0,00 para DTG 10 µm e para DTG 5 µm é de 0,0618 e 0,2710. Para o grupo DTG de 10 µm a linearidade foi maior, reta menos inclinada, não indicando erro sistemático.

Isso mostra que quando os valores de concentração são agrupados por DTG a linearidade aumenta e o erro sistemático diminui.

Da análise anterior fica evidente que a variável DTG interfere na determinação da fluorescência pelo fotômetro, assim, foi realizada uma análise de variância para determinar o quanto a variável concentração de óleo e o quanto a variável DTG interfere na medida da fluorescência.

A faixa de concentração e a DTG DV(50) são os fatores sugeridos como responsáveis pela variação na medição da fluorescência. A DTG DV(50) foi dividida em três

níveis e a concentração de óleo foi dividida em cinco classes, tabela 11. Na sequência foi realizada a análise de variância utilizando o ajuste da soma dos quadrados. Tabela 12.

Tabela 11: Modelo linear geral da DTG e da Concentração.

Fator	Tipo	Níveis	Níveis Valores
DTG DV(50)	fixed	3	D10; D20; D5
Faixa de Concentração óleo	fixed	5	10-30; 30-50; 50-70; 70-90; 90-acima

Tabela 12: Análise de variância da fluorescência usando soma dos quadrados (SS) ajustados.

Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
DTG DV(50)	2	74,0042	46,9734	23,4867	275,69	0,000
Faixa de Concentração	4	25,1895	22,3434	5,5859	65,57	0,000
DTG DV(50)*Faixa de concentração óleo	8	6,6257	6,6257	0,8282	9,72	0,000
Erro	39	3,3225	3,3225	0,0852		
Total	53	109,1419				
S = 0,291878		R-Sq = 96,96%		R-Sq(adj) = 95,86%		

Com os valores de P menores que 5%, constatou-se que a concentração de óleo e a distribuição de tamanho de gota (DTG) tem um efeito significativo na determinação da fluorescência pelo fotômetro. Da análise de variância verificou-se que o fator DTG interfere significativamente na medição da fluorescência pelo fotômetro.

De forma clara o gráfico 12 permitiu avaliar os efeitos principais da concentração de óleo e da DTG individualmente na determinação da fluorescência.

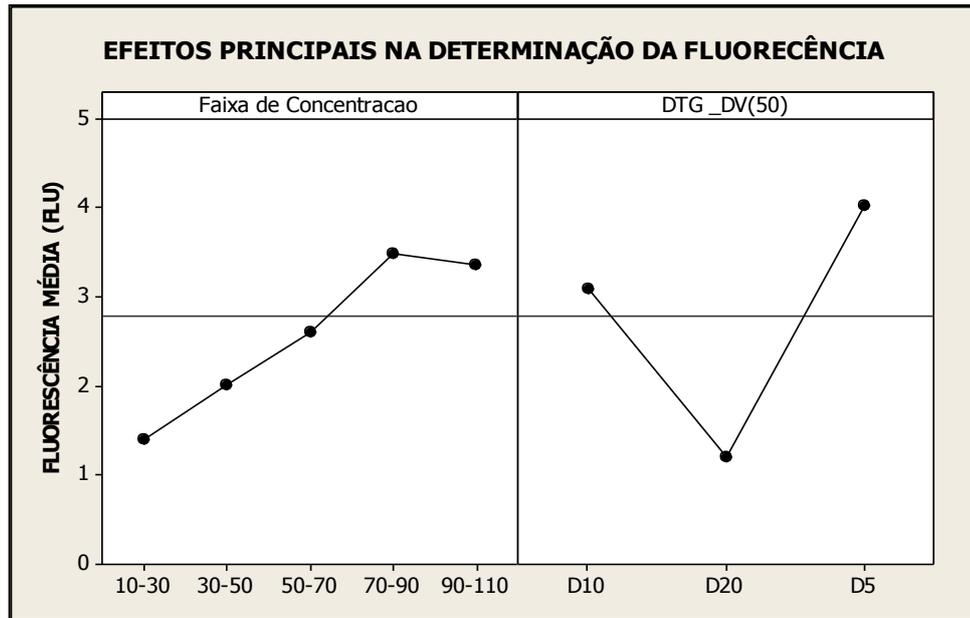


Gráfico 12: Análise dos efeitos principais na determinação da fluorescência.

Com a análise de regressão realizada considerando os efeitos lineares, fica claro a significância do fator DTG para a quantificação da fluorescência. Desse modo, avaliou-se a presença de interações entre os diâmetros característicos e a concentração. Através da correlação dos fatores: DTG determinado por DV(50), D[3,2] e D[4,3] e a concentração determinada pelo TOG.

Tabela 13: Coeficiente de correlação e valor P determinados pela correlação da DTG e Fluorescência

	DV(50)	D[3,2]	D [4,3]
D[3,2]	0,983	0,000	
D [4,3]	0,979	0,959	0,000
FLU	-0,824	-0,805	-0,735
	0,000	0,000	0,000

A tabela 13 mostra que a correlação entre os tipos de DTG tem praticamente o mesmo nível de significância, assim como a correlação entre a fluorescência e o tipo de DTG. O valor P igual a zero indica que as variáveis eram significativamente importantes para a medição.

5.0 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho apresentou como objetivo principal a verificação da técnica de medição online da concentração de hidrocarboneto em água através do método da fluorescência. Utilizando um fotômetro comercialmente fabricado pode-se realizar diversos testes a partir de uma emulsão gerada no banco de teste desenvolvido unicamente para o teste, sendo os resultados expostos no capítulo 4 deste trabalho.

Como tentativa de sondar um ponto de concentração de óleo específico foram fixados a quantidade de água limpa adicionada no banco (5 litros) e a quantidade de óleo para cada ponto de interesse.

Para validar a técnica de fluorescência na determinação de óleo em água, o comportamento dos resultados de fluorescência obtidos foram comparados com comportamento dos resultados da concentração de óleo (mg/kg) obtidos pela técnica bastante consolidada de extração química com clorofórmio. Vale ressaltar que a fluorescência e a extração química são técnicas de medição de óleo em água que utilizam princípios físico-químicos diferentes, portanto, é errado comparar os resultados de forma direta.

O primeiro passo foi certificar os fatores de interferência na determinação da fluorescência pelo fotômetro para este banco de teste.

Sabendo que os fatores como Concentração de óleo e Distribuição do Tamanho de gota interferem diretamente na determinação da fluorescência iniciou-se a sequência de teste.

A primeira verificação feita experimentalmente foi da interferência da distribuição do tamanho de gota na medida de fluorescência. Através do controle da energia fornecida ao sistema com a utilização do homogeneizador e da válvula supressora limitou-se a DTG em três faixas aproximadas de tamanho: 5 μ m, 10 μ m e 20 μ m. Utilizando Dv50 como parâmetro, também foram quantificados os tamanhos de DTG para D[3,2] e D[4,3]. Com a repetibilidade do experimento foi possível determinar uma distribuição média da DTG para Dv50, D[3,2] e D[4,3] e quantificar os erros presentes nessas medidas. Os resultados foram apresentados nas tabelas 3, 4 e 5. Para cada teste existiu um tamanho médio de DTG e o erro associado a ele.

Quantificadas a DTG pode-se adquirir os dados de fluorescência e retirar as amostra para a realização do TOG. Os resultados para cada grupo de DTG da concentração de

óleo em água (mg/kg) e da fluorescência foram apresentados nas tabelas 6, 7 e 8 do capítulo 4.

Os dados coletados foram utilizados na sua forma bruta, uma vez que a água pura contém elementos que podem ser detectados pela fluorescência e que não são detectados pelo TOG. Desse modo, não existiu o ponto “zero” em que o sistema estaria totalmente livre de óleo, pois, a composição dos materiais presentes no sistema de tubulação e nos equipamentos favoreciam a aderência de óleo neles.

A ferramenta gráfica apresentou o comportamento da fluorescência em função da concentração de hidrocarboneto presente na água dado pelo TOG, mostrando uma relação bastante próxima do comportamento do mensurando para ambas as técnicas de medição aplicadas. Ou seja, a fluorescência é uma medida diretamente proporcional a concentração de óleo presente na água. A medida que aumenta-se a concentração de óleo a fluorescência também aumenta.

Utilizando a ferramenta de estatística descritiva pode-se comprovar a relação direta entre a distribuição de gota e a concentração com a medida de fluorescência quantificada pelo equipamento. O mesmo não ocorre para determinação da concentração pelo TOG, o que é de se esperar uma vez que o TOG é uma técnica de extração química.

A diferença entre os dados expressos por ambos os métodos nos permitiu concluir que o experimento está sujeito a uma quantidade expressiva de incertezas. A existência de erros aleatórios não permitiu fixar um ponto médio da concentração de óleo na emulsão para ser estudado por ambos os métodos, os pontos são únicos. Os erros sistemáticos estão inclusos em todas as etapas do experimento, seja nos instrumentos de medição, na injeção de óleo no banco, na retirada de amostra, entre outros. Observando a análise estatística verifica-se a importância do aumento no número de teste como medida para reduzir os erros. A utilização de sistemas, TOG e fluorescência, independentes com relação aos equipamentos de medição infere-se que o erro sistemático esteja associado às propriedades do fluido e do escoamento.

O estudo mostrou a importância de determinar a fluorescência por grupos de distribuição de tamanho de gota, pois a interferência da DTG na medição pelo fotômetro é maior que a interferência da concentração de óleo.

A utilização dos coeficientes que envolvem a presença do diâmetro característico $D[3,2]$, foi também significativo para explicar o comportamento do processo de medição da concentração assim como o $DV(50)$. Interessante notar que os momentos ponderados por volume como o $D[4,3]$ se mostraram menos significativos para explicar o fenômeno do que aqueles ponderados por área, como o $D[3,2]$.

Neste trabalho ficou claro a sensibilidade da técnica de fluorescência para a detecção de hidrocarboneto presente em água, entretanto é necessário a adaptação do sistema de medição com a finalidade de minimizar os fatores que interferem na medição da fluorescência.

As possibilidades de configuração do banco de teste, a comparação entre diversos tipos de óleo, assim como a análise com diversas distribuições de tamanho de gota e uma gama de concentração que vai de 0 – 1000 ppm de óleo permite uma infinidade de testes para este banco. Possibilitando a análise completa dos efeitos das variáveis na quantificação do teor de óleo na água.

Como proposta para trabalhos futuros é interessante investigar faixas de concentrações de óleo de zero até 500 ppm, pois, de acordo com o fabricante essa é a faixa em que a resposta do equipamento é linear.

Entretanto, é importante destacar a necessidade de um homogenizador de gotas nos sistema para garantir que o efeito da variação da DTG não interfira a ponto de tornar as medidas de fluorescência inconsistentes com a realidade da medição.

Para a investigação de uma faixa de concentração maior do que foi adotada neste trabalho é interessante o desenvolvimento de um sistema de troca de calor no banco de teste, uma vez que há o ganho de energia durante a circulação da emulsão no banco de teste o que favorece a coalescência das gotas dificultando o controle da DTG e comprometendo a determinação da fluorescência.

APÊNDICE A

Dados obtidos no experimento

Tabela 14: Dados do experimento para tamanho de gota de 20 μm .

Grupo Óleo (ppm)	DTG Dv(50) (μm)	DTG D[3,2] (μm)	DTG D[4,3] (μm)	FLU	Concentração de óleo (mg/kg)
0	-	-	-	0,41	4,24
20	22,10	15,46	26,72	0,28	23,48
60	21,46	15,17	25,58	0,60	48,24
100	21,58	15,41	27,58	0,74	60,72
140	19,58	14,31	24,19	0,88	76,94
200	19,90	14,50	25,36	1,04	100,23
250	19,74	14,38	25,95	1,16	114,22
0	-	-	-	0,43	6,11
20	23,88	16,65	29,27	0,41	32,04
60	23,16	16,48	29,87	0,65	55,08
100	21,67	15,67	27,32	0,78	75,03
140	19,66	14,58	25,04	0,94	100,77
200	20,41	15,00	27,02	1,10	130,60
250	20,75	15,11	28,63	1,22	155,07
0	-	-	-	0,45	5,05
20	16,22	10,97	19,17	0,32	19,95
60	18,87	12,54	24,47	0,59	36,14
100	19,19	12,83	25,61	0,65	42,79
140	20,65	13,68	28,15	0,77	58,83
200	21,68	14,36	29,23	0,91	80,38
250	21,13	14,23	29,97	1,04	102,08

Tabela 15: Dados do experimento para tamanho de gota de 10 μm .

Grupo	DTG	DTG	DTG		Concentração
Óleo	Dv(50)	D[3,2]	D[4,3]	FLU	de óleo
(ppm)	(μm)	(μm)	(μm)		(mg/kg)
0	-	-	-	0,72	11,93
20	11,38	5,96	16,36	1,04	26,41
60	8,56	5,03	14,85	2,15	46,76
100	9,18	5,22	15,92	2,59	56,70
150	9,28	5,26	16,10	3,16	72,35
200	10,25	5,54	17,78	3,17	77,47
250	10,02	5,41	17,00	3,73	87,22
0	-	-	-	0,64	7,68
20	8,98	5,31	12,71	1,07	25,52
60	8,35	5,03	13,94	1,68	36,20
100	9,26	5,33	14,84	2,08	49,91
150	9,46	5,44	14,86	2,84	74,64
200	9,40	5,38	15,73	2,75	77,26
250	9,18	5,32	13,73	3,24	96,35
0	-	-	-	0,545	4,15
20	11,35	6,57	14,51	0,86	21,66
60	9,37	5,45	14,27	1,75	41,94
100	10,59	5,78	16,53	2,01	50,86
150	9,13	5,27	16,16	3,21	85,38
200	9,20	5,22	17,07	3,43	89,96
250	10,27	5,53	18,47	3,56	96,89

Tabela 16: Dados do experimento para tamanho de gota de 5 μm

Grupo Óleo (ppm)	DTG Dv(50) (μm)	DTG D[3,2] (μm)	DTG D[4,3] (μm)	FLU	Concentração de óleo (mg/kg)
0	-	-	-	0,52	8,81
20	4,81	4,04	10,49	1,76	42,34
60	4,31	3,72	9,62	2,80	64,74
100	4,15	3,58	9,62	3,49	85,68
150	4,31	3,72	11,40	4,02	97,19
200	4,95	4,11	13,94	4,30	97,65
250	5,82	4,42	15,93	4,61	106,99
0	-	-	-	0,61	5,62
20	5,05	4,09	10,25	1,46	25,16
60	3,71	3,16	7,36	2,76	42,66
100	3,81	3,26	8,14	3,18	50,19
150	4,26	3,64	8,98	3,90	78,37
200	4,09	3,49	9,06	4,19	86,04
250	4,37	3,72	10,41	4,75	102,19
0	-	-	-	0,83	10,37
20	6,84	4,62	12,01	1,40	35,67
60	4,66	3,94	10,30	2,61	58,91
100	4,54	3,85	10,42	2,82	63,31
150	4,07	3,49	8,90	4,04	88,49
200	4,41	3,78	10,01	4,34	98,64
250	5,68	4,37	13,61	4,24	102,20

O grupo óleo foi dividido em classes conforme tabela abaixo.

Tabela 17: Divisão em classes do grupo óleo.

Classe	Grupo Óleo (ppm)
1	0 - 19
2	20- 59
3	60 - 99
4	100 - 139
5	140 - 199
6	200 - 250

REFERÊNCIAS

ANDRÉ LUIS FIGUEIRA DA SILVA; JOSÉ ERASMO DE SOUZA FILHO; JOÃO BATISTA VIANEY DA SILVA RAMALHO; MARCEL DE VASCONCELOS MELO; MAURO DE MOURA LEITE; NILO ÍNDIO DO BRASIL; OSWALDO DE AQUINO PEREIRA JUNIOR; ROBERTO CARLOS GONÇALVES DE OLIVEIRA; ROBSON PEREIRA ALVES; RONI FABIO DALLA COSTA; ROSANA KUNERT;WALMIR GOMES. **Processamento primário de petróleo**. Universidade Petrobras. Escola de ciências e tecnologias E&P. Rio de janeiro, 2007.

ALBANI, J. R., **Principles and applications of fluorescence spectroscopy**, 1th edition. Blackwell Science Ltda, 2007.

ARNOLD, K. E.; SMITH, H. V. **Crude Oil Emulsions**. In: Bradley, Petroleum Engineering Handbook, 3rd Ed. Cap. 19, Richardson-Texas-USA, Society of Petroleum Engineer, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 1467- Produtos de Petróleo- determinação da água e sedimentos em petróleo e óleos combustíveis pelo método de centrifugação. Rio de Janeiro, 1987.

ATVARS, T. D. Z.;MARTELLI C.Espectroscopia eletrônica de emissão, Unicamp, 2002.

Avaliação de dados de medição: guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012. Disponível em: < http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/gum_final.pdf > Acesso em: 20/11/2012.

BALL, DAVID W. Field guide to spectroscopy,SPIE Field Guides, The international Society for Optical Engineering, Washington,2006.

BRADLEY, H.B. Petroleum Engineering Handbook. SPE, Texas- USA,1992

BROWN, L.; IDE, M. AND WOLFE, P. Fluid Imaging Technologies, Inc, Measuring Oil in Water: A Sanity Check, 2009, Offshore Technology Conference.

CAVICCHIOLI, ANDREA; GUTZ, IVANO GEBHARDT ROLF; **O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise Inorgânica.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Quim. Nova, Vol. 26, No. 6, 913-921, 2003.

COLEMAN, DAVID E.; MONTGOMERY, DOUGLAS C.; A Systematic Approach to Planning for a Designed Industrial Experiment. Technometrics. Vol. 35, N°. 1 (Feb., 1993), pp. 1-12. Published by: American Statistical Association.

Disponível em: <

<http://www.jstor.org/discover/10.2307/1269280?uid=3737664&uid=2&uid=4&sid=56234785783> > Acesso em: 05/06/2012.

EISBERG, R.; RESNICK, R.; Física Quântica. Edit. Elsevier, Rio de Janeiro, 1979.

FROST, M.; HUBER, E.E., SIGRIST PHOTOMETER AG; Continuous Oil in Water Measurement. Society of Petroleum Engineers, Inc..1995. SPE 30435

GUM (ISSO), Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, first edition, 1993.

HARRIS, DANIEL C.; Análise química quantitativa – Rio de Janeiro. LTC, 2008.

HOLLER, F. JAMES.; SKOOG, DOUGLAS A.; CROUCH, STANLEY. R.; Princípios de Análise Instrumental, 6ª Edição, Porto Alegre - Bookman, 2009.

JAMIESON, A.W.The need for na in-line oil-in-water monitor, Shell UK Exploration and Production, Aberdeen.

Disponível em:<www.iceweb.com.au/Analyzer/oil-in-water.htm> Acesso em: 15/04/2011.

JINGHAI, W. L. Y., Measurement of micro oil in water by using ultraviolet fluorescence spectrum technology, The eighth International Conference on Electronic Measurement and Instruments, 2007, p. 356-358.

KOKAL, SUNIL L.; ARAMCO SAUDI; Crude Oil Emulsions. In: Petroleum Engineering Handbook, 2006 – Disponível em: <
<http://balikpapan.spe.org/images/balikpapan/articles/51/Crude%20Oil%20Emulsions%20-%20PEH%20-Chapter%2012%20-%20compressed%20version.pdf> > Acesso em: 04/06/2012.

Kokal, Sunil; (2005). Crude oil Emulsions: A State of The Art. SPE, Production & Facilities, Saudi Aramco

LAKOWICZ, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3th edition, Kluwer Academic, New York, 2006.

MANNING, FRANCIS S.; THOMPSON, RICHARD E.; **Oilfield Processing**, vol. 2- Crude Oil ,Penn Well Publishing Company, Oklahoma 1995.

PAL, R.; **Techniques for measuring the composition (Oil and water content) of emulsion- a state of the art review**. Physicochemical and Engineering Aspects. Colloids and Surfaces, nº. 84, p. 132-247. 1994.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU no 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63

RESOLUÇÃO CONAMA nº 393, de 8 de agosto de 2007. Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73

SALAGER, JEAN LOUIS; **Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A - Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica**. Cuaderno FIRP S747-A. Universidad de Los Andes - Mérida-Venezuela Versión # 2 - 1999.

SALAGER, JEAN LOUIS; **Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte B - Propiedades de las Emulsiones y su Medición.** Cuaderno FIRP S747-B. Universidade de Los Andes - Mérida-Venezuela Versión # 2 - 1999.

SALAGER, JEAN LOUIS; **Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte C - Efectos de la Formulación.** Cuaderno FIRP S747-C. Universidade de Los Andes - Mérida-Venezuela Versión # 2 - 1999.

SALAGER, JEAN LOUIS; **Interfacial Phenomena In Dispersed Systems. FIRP BOOKLET # E120-N.** Universidad de Los Andes - Mérida-Venezuela Versión # 1 - 1994.

SALAGER, JEAN-LOUIS; BRICEÑO, MARIA ISABEL; BRACHO, CARLOS LUIS. **Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making use of the State of the Art in Formulation Engineering.** Lab. FIRP, Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Reprinted Final draft of Chapter 20 (pp 455-495). From Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. Johan Sjöblom Editor, Marcel Dekker. New York 2001.

SKEIDSVOLL, MR. JARLE.; ProAnalysis AS. **Development of on-line oil-in-water monitors using laser-induced fluorescence technology.** Oil-in-Water Monitoring Workshop 21st – 22 nd May 2003.

Disponível em: < http://www.oilinwater.com/bilder/filer/Development_of_on-line_Oil_in_Water_monitors_using_Laser-Induced_Fluorescence_Technology.pdf >. Acesso em: 04/06/2012.

SKEIDSVOLL, J.; OTTOY, M. H.; VASSGARD, E.G.; OA, J. A., **Efficient Produced Water Management through Online Oil-in-Water Monitoring. Case Study: Statoil Hydro's Snorre B;** Produced Water – Best Management Practices. Disponível em: www.oilinwater.com/bilder/filer/Efficient_Produced_Water_Management_through_Online_Oil_in_Water_Monitoring.pdf>Acesso em: 21/04/2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª Edição, Bookman Editora S. A., São Paulo, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, DONALD M. ; HOLLER, F. JAMES; CROUCH, STANLEY R.; **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução 8ª Ed.. São Paulo. Cengage Learning, 2008.

SKOOG, DOUGLAS A.; HOLLER, F. JAMES.; NIEMAN, A. TIMOTHY; **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Porto Alegre - Bookman, 2002.

SOUZA, ADRIANO MENDONÇA; ETHUR, ANAELENA BRAGANÇA DE MORAES; LOPES, LUIS FELIPE DIAS; ZANINI, ROSELAINÉ RUVIARO; **Introdução a projetos de experimentos: caderno didático**. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) Santa Maria – RS, 2002.

THOMAS, J. E.; **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência Ltda. Rio de Janeiro. 2001.

THRUSTON, ALFRED D.; JR. KNIGHT, R. W.; **Characterization of Crude and Residual – Type Oils by Fluorescence Spectroscopy**. Southeast water laboratory, Federal Water Quality Administration, U. S. Departmente Interior, Athens, Ga. 30601. July, 1970.

VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE METROLOGIA: Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados (VIM 2012) – 1ª Edição Luso - Brasileira. Rio de Janeiro, 2012.

Disponível em: < http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/vim_2012.pdf > Acesso em: 05/01/2012.

VOGEL, A. I., **Análise Química Quantitativa**, 6ª Edição, LTC-Editora, Rio de Janeiro-RJ, 2002.